

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

СОКОЛЬЦОВ ВОЛОДИМИР ЮРІЙОВИЧ

УДК 666.94; 691.542; 691.545

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З СИЛКАТНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ**

05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Свідерський Валентин Анатолійович,  
доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Київ – 2019

## АНОТАЦІЯ

*Сокольников В.Ю.* Композиційні цементи з силікатними добавками різної структури. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню впливу силікатних добавок різної структури, в плані її впорядкованості від аморфної до кристалічної, на фізико-механічні властивості композиційних цементів загальнобудівельного призначення. Встановлено, що найбільш типові з них мають різну будову та походження і представлені переважно кремнеземами: гідратним (аморфним), скловидним або з кристалічною структурою.

Доведено різний вплив добавок кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему (модельні системи) на характеристики міцності цементного каменю: в усі вивчені строки твердіння міцність зразків з аморфним кремнеземом виявляється значно меншою, ніж з добавкою кристалічного і скловидного кремнезему, особливо в ранні строки тверднення (наприклад, при вмісті 10 мас.% добавок, відповідно на 46,0 і 20,5 % після першої доби тверднення, 22,9 і 13,8 % після 3 діб, 3,4 і 5,6 % після 28 діб). Але зі збільшенням дозування добавок різниця в показниках міцності збільшується. Це може бути пов'язане, по-перше, з механічним зміцненням системи при введенні твердих часток кристалічного кремнезему, по-друге, з поглинанням води аморфним кремнеземом і відповідним зниженням швидкості гідратації цементу і, по-третє, з різною хімічною активністю добавок, що змінює фазовий склад новоутворень.

Вивчено фізико-хімічні процеси, які відбуваються при гідратації цементів, методами рентгенофазового та дериватографічного аналізів.

Вихідні цементи містили 50 мас.% добавки і тверділи в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб. Кристалічний кремнезем практично не впливає на хімізм процесів гідратації (дериватографія), помітна взаємодія кварцевих зерен з продуктами гідратації не спостерігається (РФА). Скловидний кремнезем приймає участь в реакціях мінералоутворення гідросилікатів кальцію, особливо в більш пізній період. Аморфний кремнезем активно взаємодіє з продуктами гідратації цементного каменю (дериватографія, РФА), при цьому переважно формуються гелевидні низькоосновні гідросилікати кальцію, які не надають міцності цементному каменю в межах вивчених строків твердіння.

Таким чином, в ранні строки тверднення найбільший позитивний вплив на міцність цементів має кристалічний кремнезем, у більш пізній – скловидний.

З отриманих даних можна зробити висновок, що доцільнішим у виробництві композиційних цементів є використання добавок, які містять в своїй структурі кремнезем переважно в скловидному і кристалічному стані.

На основі даних оцінки впливу модельних систем на фізико-механічні властивості композиційних цементів вибрані природні та техногенні добавки, що містять кремнезем: гідратний (опока, трепел), скловидний (зола-винесення), силікати зі змішаною кристалічною і скловидною структурою (гранульований доменний шлак, базальт) та аморфізованою структурою (метакаолін, термооброблені відвальні породи вуглевидобування). Такі мінеральні інгредієнти, в залежності від структури силікатної складової неоднозначно впливають на основні властивості цементів.

Встановлено більш позитивний вплив на міцність в початковій стадії тверднення матеріалів з кристалічною складовою (базальт) та аморфізованими оксидами кремнію і алюмінію (метакаолін і термооброблені відвальні породи). Далі дія поступово зменшується і міцність цементів з

різними добавками монотонно зближуються, що суттєво важливо при виробництві саме композиційних цементів. Міцність таких цементів, як відомо, в ранні строки тверднення досить низька, тому одночасне використання, наприклад, гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід дозволить її підвищити.

Відмічено і різний характер зміни лужності в розчинах цемент-добавка. Цементи з аморфним кремнеземом характеризуються поступовим зменшенням показників лужності системи. Кремнезем у скловидному стані спочатку сприяє значному підвищенню лужності, а вже потім відбувається поступове її зниження. Використання добавок з аморфізованою структурою дозволяє умовно поділити цей процес на два етапи, що пов'язано з наявністю в складі двох активних складових: алюмінатної і силікатної.

Обґрунтовано, що цілий ряд добавок не можуть бути використані при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густоти цементного тіста (добавки з гідратним кремнеземом). Це безумовно може призвести до значного погіршення міцності цементного каменю.

Зроблено висновок, що термооброблені відвальні породи досить суттєво впливають на фізико-механічні властивості цементів і проявляють всі ознаки пуцоланової добавки. Введення цієї добавки в цемент дозволяє інтенсифікувати процес набору міцності в ранні строки тверднення, що дуже важливо при виробництві композиційних цементів, а в подальшому – отримувати цементний камінь міцність якого в віці 28 діб вища ніж при введенні аналогічної кількості традиційної добавки – золи-винесення.

Вивчено вплив температури випалу відвальних порід вуглевидобування на властивості цементів. Методом ІЧ-спектроскопії була вивчена структура даної добавки в діапазоні температур 700 - 900 °С. Було встановлено, що до температури випалу 900 °С мінерали, які містяться у відвальних породах поступово аморфізуються, «розпушуються» кремнекисневі тетраедри,

низькотемпературна форма кремнезему переходить у високотемпературну, слабнуть і частково руйнуються зв'язки Si–O–Al в алюмосилікатах.

Встановлено, що незалежно від температури випалу породи, із збільшенням вмісту добавки в цементному тісті зростає і кількість води, яка необхідна для отримання тіста нормальної густоти (на 8 – 16 %). Найбільше це значення зростає у зразків із добавкою відвальної породи, випаленої при температурі 800 °С (16 %). Найцікавіше те, що значення нормальної густоти цементного тіста, при введенні відвальних порід термооброблених при 900 °С, дещо знижується (12 %). Це може свідчити про те, що в процесі випалу відбуваються певні зміни, як в активності матеріалу, так в і в його структурі.

Наведені результати дозволяють зробити припущення, що при випалі при 700 °С відвальні породи ще недостатньо аморфізовані, а при 900 °С, скоріше за все, відбувається часткове руйнування мінералів на складові оксиди та поява новоутворень, які не мають гідравлічної активності. Частково це підтверджують і результати по міцності зразків. Найбільшу міцність мають зразки з добавкою відвальних порід термооброблених при 800 °С практично при усіх концентраціях добавки в цементах.

Враховуючи той факт, що введення термооброблених відвальних порід в цементі призводить до деякого підвищення водоцементного відношення було запропоновано дослідити вплив поверхнево-активних речовин на нормальну густину і міцність цементів з даною добавкою. З цією метою було вивчено вплив добавки ДОР-1 (розроблена в процесі проведення досліджень) на основі азотовмісних сполук на фізико-механічні властивості цементів з добавками гранульованого доменного шлаку і термообробленою відвальною породою. Встановлено, що введення добавки ДОР-1 знижує нормальну густоту цементного тіста і підвищує міцність цементів, що дозволяє зробити висновок про позитивний впливу добавки на цей показник.

Крім того, отримані результати дозволяють зробити висновок про доцільність використання термооброблених відвальних порід в якості активної мінеральної добавки при виробництві композиційних портландцементів загальнобудівельного призначення.

На базі цементного підприємства ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (м.Харків) було проведено випал 2 т відвальної породи вуглевидобування в обертовій печі при температурі 800 °С. Отриманий матеріал на обладнанні ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (м.Кіровск) був помелений.

В умовах заводської лабораторії проведені випробування одночасного впливу добавок гранульованого доменного шлаку і отриманого матеріалу на властивості композиційних цементів.

Відмічено покращення міцності цементів із змішанною добавкою гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід в порівнянні з гранульованим доменним шлаком. При заміні його 20 мас.% добавкою термооброблених відвальних порід у віці 7 діб тверднення міцність в'язучих вища в порівнянні з контрольними майже на 35 %. При подальшому твердненні міцність зразків вирівнюється, але в усіх випадках при введенні відходів вуглезбагачення вона вища за контрольні.

Таким чином, можна вважати доведеним доцільність використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

Ключові слова: силікатовміщуючі добавки, термоактивація, структура, композиційний цемент, гідратація, властивості

## ABSTRACT

*Sokoltsov V.Yu.* Composite cements with siliceous admixtures of various structures. – Manuscript.

Candidate thesis in Engineering Science according to specialization 05.17.11 “Technology of refractory non-metallic materials” – National Technical University

of Ukraine «Igor Sikorsy Kyiv Polytechnic Institute» Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

Candidate thesis is dedicated to the investigation of the influence of siliceous admixtures of various structures (from amorphous to crystalline) on the physical and mechanical properties of the composite cements recommended for general purposes. It is determined that the typical siliceous admixtures have different structure and origin, and are silicon dioxides: hydrated (amorphous), vitreous and crystalline.

Different influence of the admixtures of crystalline, vitreous and amorphous silicon dioxide (model systems) on the strength values of the cement stone is studied, in particular, strength of the samples containing amorphous silicon dioxide is significantly lower in comparison with the samples containing crystalline and vitreous one, especially regarding the early strength (for example, for the samples with 10 wt % of the admixture 1-day strength is 46.0 and 20.5 wt % lower, respectively, 3-day strength is 22.9 and 13.8 wt % lower, respectively, and 28-day strength is 3.4 and 5.6 wt % lower, respectively). However, increasing of the admixtures content leads to increasing of the difference between strength values. It could be related to, firstly, mechanical reinforcement of the system because of adding solid particles of the crystalline silicon dioxide, secondly, absorption of the water by amorphous silicon dioxide and respective decrease of the cement hydration rate, thirdly, various chemical activity of the admixtures, which changes the phase composition of the hydration products.

Physical and chemical processes, which occur during hydration of the cements, are studied via X-ray diffraction and differential thermal analysis. The cement samples contain 50 wt % of the admixture and harden under normal conditions for 1, 3 and 28 days. Crystalline silicon dioxide has no substantial influence on the chemical processes of the cement hardening (DTA), also no notable interaction between grains of silicon dioxide and hydration products is observed (XRDA). Vitreous silicon dioxide participates in the reactions of the

formation of calcium hydrosilicate minerals, especially in the later ages. Amorphous silicon dioxide energetically interacts with the hydration products of the cement stone (DTA, XRDA) and forms preferably gel-like low-basic calcium hydrosilicates, which do not contribute to the cement strength during the investigated ages of hardening.

Thus, crystalline silicon dioxide has the greatest positive influence on the early cement strength and vitreous one on the later strength.

The results obtained lead to the conclusion that it is efficient to use preferably vitreous and crystalline siliceous admixtures in the composite cement composition.

Based on the data of the evaluation of the model systems influence on the physical and mechanical properties of the composite cements natural and technogenic admixtures were chosen, namely, hydrated silicon dioxide (gaize, tripoli), vitreous (fly ash), silicates of mixed crystalline and vitreous structure (granulated blast furnace slag, basalt) and amorphous structure (metakaolin, heat-treated mining waste tailings). Such mineral ingredients have ambiguous influence on the main cement properties because of the structure of the siliceous component.

It is asserted that the admixtures with crystalline (basalt) and amorphous (metakaolin and heat-treated mining waste tailings) silicon dioxide and aluminium oxide have greater positive influence on the early strength of the cements. At a later stage the influence decreases and the strength of the cements with different admixtures is equating monotonically. That is especially important for the production of the composite cements. It is well known that the early strength of such cements is lower. That is why the utilization of, for example, granulated blast furnace slag and heat-treated mining waste tailings at the same time leads to the strength increasing.

Different mode of the alkalinity changing in the suspensions cement-admixture is also observed. The cements containing amorphous silicon dioxide are characterized by gradual decreasing of alkalinity values of the system. First,



vitreous silicon dioxide causes significant increasing of the alkalinity and then gradual decreasing. Utilization of the admixtures of amorphous structure enables to divide this process nominally into two steps because of two active constituents, such as silicates and aluminates.

It is asserted that a huge range of the admixtures can not be utilized during the composite cements production since adding of them to the cement composition causes significant increase of water of consistency (for example, admixtures containing hydrated silicon dioxide). This definitely leads to the significant deterioration of the cement stone strength.

It is concluded that heat-treated mining waste tailings have pretty significant influence on the physical and mechanical cement properties and have all the features of the pozzolanas. Adding of this admixture to the cement composition enable to enhance the process of the early strength development, which is very important for composite cements production, and later to achieve higher 28-day strength of the cement stone in comparison with the adding of the convenient admixture, such as fly ash.

The influence of the temperature of heat treatment of the mining waste tailings on the cement properties was studied. The structure of this admixture in the temperature range from 700 to 900 °C was studied via IR-spectroscopy. It is asserted that during heat treatment up to 900 °C minerals containing in the waste tailings gradually lost their crystallinity, the order of the silicon-oxygen tetrahedrons lowers, low-temperature modification of silicon dioxide converses into high-temperature, bonds Si–O–Al in the aluminosilicates diminish and partially decay.

It is proved that regardless the temperature of the heat treatment of the tailings increasing of the admixture content in the cement paste leads to increasing of water of consistency (8-16 %). Samples containing waste tailings heated up to 800 °C have the highest values of increment of water of consistency (16 %). The most interesting is that the value of cement paste water of consistency decreases when

adding waste tailings heated up to 900 °C (12 %). It could be a sign that some changes both of the admixture activity and its structure occur during heating.

The aforementioned results allow to assume that after heating to 700 °C the waste tailing are not enough amorphous and after heating to 900 °C it is highly likely that minerals are partially decomposed into component oxides and products, which do not possess hydraulic activity, occur. This is partially proved by the strength data. The samples containing the waste tailings heated up to 800 °C at almost all contents studied possess the highest strength.

Taking into account that adding the heat-treated waste tailings to the cement composition leads to some increase of water of consistency it was proposed to study the influence of surfactants on the water of consistency and strength of the cement with this admixture. To complete this, the influence of ДОП-1 (designed during the investigation) consisted of nitrogen-containing compounds on the physical and mechanical properties of the cements with granulated blast furnace slag and mining waste tailings was studied. It is asserted that adding of ДОП-1 causes decreasing of water of consistency of the cement paste and increase of the cement strength that allow to conclude that the surfactant has positive influence on this factor.

Moreover, the results obtained allow to summarize that the utilization of the heat-treated waste tailings as active mineral admixture during production of the composite cements for general purposes is efficient.

2 t of the mining waste tailings were heated in the rotary kiln at 800 °C on the cement plant ТОВ «Фірма Елавыс ЛТД» (Kharkiv). The heated product was grinded using the equipment of ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (Kirovsk).

The investigation of the influence of both granulated blast furnace slag and the material heated on the properties of the composite cements were conducted in the cement plant laboratory.

It is observed that the strength of the cements with the mixed admixture containing both granulated blast furnace slag and mining waste tailings is higher in

comparison with the cements with slag alone. Replacing of 20 wt % of the slag with the heat-treated waste tailings leads to 35% increase of the 7-day strength in comparison to the control binder. At the later age the difference decreases but still strength of the cements with the mining waste tailings is higher than the control one.

Thus, the efficiency of the utilization of the heat-treated mining waste tailings as the admixture during the composite cements production is proven.

Key words: siliceous admixtures, thermally activated process, structure, blended cement, hydration, properties

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Сокольников В.Ю. Отходы переработки угольных отвалов – перспективная добавка при помоле цемента / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Цемент и его применение. – 2013. – № 6. – С.70-73.

2. Sokoltsov V. Utilization of waste rocks obtained in coal mining / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Journal of building materials research and development. – 2014. – № 2. – С.19-25.

3. Флейшер Г.Ю. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29.

4. Сокольников В.Ю. Особенности твердения композиционных цементов с силикатными добавками различного происхождения / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/11 (75). – С.9-14.

5. Флейшер А.Ю. Возможные пути использования промышленных и бытовых отходов в цементной отрасли / А.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свидерский // Строительные материалы и изделия. –

2015. – № 1(88). – С. 18-20.

6. Сокольников В.Ю. Використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування у виробництві цементу / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – № 6(26). – С.55-58.

7. Sokoltssov V. Influence of silicons of different structures on the hydration of compositional cements / V.Sokoltssov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Технологический аудит и резервы производства. – 2018. – № 6/3 (44). – С.4-8

8. Сокольников В.Ю. Вплив складу мінеральних добавок на властивості цементів / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 5 (17). – С.19-22.

9. Токарчук В. В. Особливості тверднення композиційних цементів з добавками різного ступеню кристалічності / В.В. Токарчук, Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, Л.А. Нудченко // Міжнародний науковий журнал «Науковий огляд». – 2017. – № 3 (35). – С. 68-79.

10. Пат. 91226 України, МПК<sup>7</sup> C04B 24/06, C04B 24/12. Хімічна добавка для модифікації властивостей цементу та бетону / В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, В.Ю. Сокольников, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u201400810; заявл. 29.01.2014; опубл. 25.06.2014.

11. Сокольников В.Ю. Використання відходів вуглевидобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, С.В. Семірягін, В.В. Токарчук // Матеріали V1 міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.56-57.

12. Сокольников В.Ю. Вплив стану кремнезему на його реакційну здатність / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали VI міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.64-66.

13. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения угледобывания в цементной промышленности / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня. 2012. – 2012. – С.218.

14. Сокольников В.Ю. Влияние термообработанных алюмосиликатных материалов на физико-механические свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, М.В. Штемберська // Матеріали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2013. – Київ: НТУУ «КПІ». – С.64-65.

15. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения углеродных отходов в цементной промышленности / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – С.112-113.

16. Сокольников В.Ю. Влияние различных силикатовсодержащих добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Матеріали VIII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2014. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – С.45-49.

17. Сокольников В.Ю., Токарчук В.В. Влияние кристаллической структуры кремнезема на физико-механические свойства цементов // Сборник научных трудов XXXII Международной научной конференции «Актуальные научные исследования в современном мире», м. Переяслав-Хмельницький, 26-27 грудня 2017. – С.186-191.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	17
Розділ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИКОРИСТАННЯ АКТИВНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТАХ .....	22
1.1. Характеристика композиційних цементів .....	22
1.2. Активні мінеральні добавки .....	24
1.2.1. Добавки осадового походження .....	26
1.2.2. Добавки вулканічного походження .....	29
1.2.3. Добавки техногенного походження .....	32
1.2.4. Термоактивовані матеріали .....	35
1.3. Кремнезем у різному стані .....	40
1.3.1. Кристалічний кремнезем .....	40
1.3.2. Аморфний кремнезем .....	41
1.3.3. Скловидний кремнезем .....	42
1.4. Визначення напрямлень досліджень .....	46
Висновки до розділу 1 .....	47
Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	49
2.1. Теоретичні посилення до вибору об'єктів дослідження .....	49
2.2. Характеристика об'єктів дослідження .....	50
2.3. Методи дослідження .....	56
Розділ 3. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ З ДОБАВКАМИ КРЕМНЕЗЕМУ РІЗНОГО СТУПЕНЮ КРИСТАЛІЧНОСТІ (модельні системи) .....	59
3.1. Вплив добавок кремнезему різного ступеню кристалічності на фізико-механічні властивості цементів .....	59

3.2. Особливості процесів гідратації цементів з добавками кремнезему різного ступеню кристалічності .....	65
Висновки до розділу 3 .....	76
Розділ 4. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ З КРЕМНЕЗЕМВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ .....	79
4.1. Добавки з гідратним (аморфним) кремнеземом .....	79
4.2. Добавки із скловидною складовою .....	84
4.3. Добавки із змішанною (кристалічною і скловидною) структурою ....	87
4.4. Добавки з аморфізованою структурою .....	92
4.5. Порівняльний аналіз впливу добавок на міцність цементів .....	96
Висновки до розділу 4 .....	99
Розділ 5. ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТІВ З ДОБАВКАМИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ .....	101
5.1. Гідратація цементів з техногенними кремнеземвміщуючими добавками .....	101
5.2. Використання термооброблених відвальних порід в якості пуцоланової добавки .....	117
5.2.1. Вплив температури випалу відвальних порід на властивості цементів .....	117
5.2.2. Вплив добавки на основі азотовмісних сполук на властивості цементів .....	121
5.2.3. Потенційно можлива схема переробки відвальних порід .....	125
5.3. Випуск дослідної партії термооброблених відвальних порід .....	126
Висновки до розділу 5 .....	128
ВИСНОВКИ .....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	132
Додаток А. Акт про проведення випалу відвальної породи .....	149
Додаток Б. Акт помелу випаленої відвальної породи .....	150
Додаток В. Протокол випробувань випаленої відвальної породи .....	151

Додаток Г. Проект технічних умов «Мелені термооброблені відвальні породи вуглевидобування» .....	153
Додаток Д. Список публікацій здобувача за темою дисертації .....	166



## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Однією із сучасних проблем будівельного комплексу є створення нових і ефективних будівельних матеріалів з максимальним використанням місцевих і нетрадиційних видів сировини. Одним із способів зниження енерговитрат при виробництві портландцементів є використання силікатвміщуючих добавок при помелі цементу. Це дозволяє не тільки заощаджувати енергоносії при виробництві, але і регулювати властивості цементів. Крім того, залучення відходів різних галузей промисловості у виробництво такого крупнотонажного продукту як цемент дозволяє суттєво покращити екологічну ситуацію в країні.

Багатьма вченими були досліджені цементи з різноманітними добавками, як техногенного, так і природного походження.

Реалізація широкомасштабного випуску ефективних композиційних цементів з комплексними модифікаторами дасть змогу на основі останніх досягнень науки і техніки одержати нові ефективні матеріали з залученням вторинних продуктів і техногенної сировини, зокрема відходів енергетики, та створити прогресивні моделі раціонального використання природної сировини, палива, електричної енергії з утилізацією вторинних матеріалів за мінімальних викидів парникових газів, що має істотне значення для подальшого розвитку ресурсо- та енергоощадних технологій у цементній промисловості.

Відповідно до сучасних світових тенденцій все більшого значення набувають композиційні цементи, які розглядаються як альтернатива традиційному портландцементу. В державному стандарті на цемент загальнобудівельного призначення ДСТУБ.В.2.7-46-2010 та в європейському стандарті EN 197 виділені як окремий тип композиційні цементи, які згідно з вимогами повинні містити не менше від двох видів мінеральних добавок різної природи активності (гідравлічної та пуцоланічної дії). Зазначимо, що

введення до складу композиційного цементу разом з доменним гранульованим шлаком традиційних пуцоланових добавок (опока, трепел) призводить до зростання водопотреби в'язучого, сповільнення набору його міцності в ранній період тверднення та погіршення експлуатаційних властивостей. У зв'язку з цим під час виготовлення композиційних цементів значний практичний інтерес викликає використання добавок пуцоланової групи з особливими властивостями, багатотоннажних відходів промисловості - золи та шлаків ТЕС, загальний вихід яких у світі щорічно становить 700 млн. тонн. Відходи енергетичного комплексу, яких в Україні щорічно утворюється до 10 млн. т, а в відвалах ще є понад 50 млн. т, можна розглядати не тільки як фактор забруднення довкілля, але й як джерело додаткових ресурсів для отримання широкої гами будівельних матеріалів.

Виробництво композиційних в'язучих дає можливість не тільки економити енергію, але й збільшувати кількість одержуваного цементу і вихід бетону на їх основі. Використання як мінеральних добавок багатотоннажних промислових відходів дає змогу вирішувати проблеми охорони довкілля і компенсувати дефіцит кондиційної сировини для виробництва цементу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами** Робота виконувалася на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» по пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» на замовлення Міністерства освіти і науки України, а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Метою і задачі дослідження.** Мета роботи – вивчення впливу активних мінеральних добавок різного походження на фізико-механічні властивості композиційних цементів загальнобудівельного призначення.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення проблеми розширення сировинної бази виробництва пуцоланових та композиційних цементів були поставлені наступні задачі:

- провести аналіз існуючих та перспективних кремнеземвмісних добавок, які використовуються при виробництві портландцементів загальнобудівельного призначення;
- дослідити вплив добавок зі структурою різного ступеню впорядкованості силікатної складової на фізико-механічні властивості цементів;
- вивчити характер дії силікатовмісних добавок на процеси тверднення цементів;
- виявити фактори, які впливають на особливості тверднення цементів, в залежності від виду силікатовміщуючої добавки;

**Об'єктом дослідження** є цемент, який містить в своєму складі мінеральні добавки різного походження і структури.

**Предметом дослідження** є оцінка впливу активних мінеральних добавок на фізико-хімічні процеси тверднення цементу та його фізико-механічні властивості.

**Методи дослідження.** Вплив добавок на фізико-механічні властивості цементів досліджувалися за показниками нормальної густини і термінів тужавлення цементного тіста, а також показників міцності в різні строки тверднення. Процеси гідратації та тверднення цементів вивчалися за допомогою визначення зміни кислотності водо-цементних розчинів в ранні строки тверднення, використання рентгенографічного, дериватографічного, ІЧ-спектроскопічного та мікроскопічного методів аналізу.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- Проведена оцінка впливу кристалічного стану силікатної складової мінеральних добавок на фізико-механічні властивості цементів;

- Розкриті закономірності впливу виду силікатовміщуючих добавок різного походження на процеси гідратації, тверднення та фізико-механічні властивості цементів;
- Встановлено механізм пуцоланової активності термооброблених відходів вуглевидобування, пов'язаний з ефектом аморфізації вихідних мінералів;
- Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість використання термооброблених відходів вуглевидобування в якості пуцоланової добавки при виробництві портландцементів загальнобудівельного призначення.

**Практичне значення одержаних результатів.** Виявлені особливості впливу виду силікатовміщуючих матеріалів на фізико-механічні властивості цементів, що дозволить проводити цілеспрямований пошук добавок при виробництві композиційних цементів. Запропоновано використовувати термооброблені відходи вуглевидобування при виробництві цементів загальнобудівельного призначення, що дозволяє частково вирішити проблему утилізації цих відходів.

Результати роботи були апробовані на ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (м.Харків) де була випущена дослідна партія термообробленої відвальної породи та на ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (м.Кіровськ), де було проведено помел випаленої породи. Ефективність використання мелених термооброблених відвальних порід в якості матеріалів для виробництва композиційних цементів перевірена в заводській лабораторії ПрАТ «Євроцемент-Україна», розроблено проект технічних умов на «Мелені термооброблені відвальні породи вуглевидобування».

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літератури за темою дисертаційної роботи, проведенні й узагальненні аналітичних та експериментальних робіт, обробці та аналізі одержаних результатів, участі у

підготовці публікацій за результатами досліджень, апробації результатів роботи на наукових конференціях.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів (ХТКМ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» під керівництвом д.т.н., проф. завідуючого кафедрою ХТКМ Свідерського В.А.

Робота є результатом самостійних досліджень Сокольцова Володимира Юрійовича.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи були повідомлені і обговорені на: VI, VII та VIII Міжнародних науково-технічних web-конференціях «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2012, 2013 та 2014 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013 р.), Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014), XXXII Міжнародній науковій конференції «Актуальные научные исследования в современном мире» (м. Переяслав-Хмельницький, 2017).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати опубліковані в 17 наукових працях, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 2 статті в інших виданнях України, 1 патент України на корисну модель, 7 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається із вступу, 5 розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 168 сторінок. Всього в дисертації 19 таблиць, 47 рисунків, об'єм бібліографії 151 джерело, 5 додатків.

## **РОЗДІЛ 1**

### **СУЧАСНИЙ СТАН ВИКОРИСТАННЯ АКТИВНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТАХ**

#### **1.1 Характеристика композиційних цементів**

Ефективне енергозбереження передбачає зменшення вмісту в цементі клінкерної складової за рахунок введення мінеральних додатків, тобто розширення випуску композиційних цементів. Композиційні цементи - це продукт сумісного тонкого помелу у кульових млинах портландцементного клінкеру, природного гіпсу та активних мінеральних добавок різної природи активності. Вміст портландцементного клінкеру в таких цементах змінюється у межах від 64 до 20 мас. %.

Зменшення вмісту клінкерної складової в цементі знижує вартість кінцевого продукту, а при правильному підборі мінеральних добавок дозволяє отримувати матеріали без погіршення будівельно-технічних властивостей [1]. Саме тому у світі постійно збільшується об'єми виробництва таких в'язучих.

Ще однією з причин зростання популярності композиційних цементів є можливість суттєво зменшити викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище. Виробництво портландцементного клінкеру та цементу на його основі супроводжується значними викидами пилу та газу в атмосферу і тому можливість зменшити вміст клінкеру в цементах дозволяє покращити стан довкілля.

Цементна галузь використовує дуже значні сировинні та енергетичні ресурси, що примушує залучати у виробництво все більше відходи інших виробництв та проводити постійний пошук нових активних добавок [1 – 11]. Це питання важливе і для України. На сьогоднішній день у вартості 1 тони цементу доля енерговитрат складає більше 50 % [12], при цьому в атмосферу

викидається, за різними оцінками, від 0,4 до 1,0 тон газів та пилу [13]. Все це призводить до постійного збільшення об'ємів випуску цементів з мінеральними додатками.

Застосування композиційних цементів дозволяє не тільки знизити енерговитрати на одиницю продукції, але і покращити екологічний стан навколишнього середовища [1, 14] за рахунок залучення відходів різних галузей промисловості [15-16]. Найчастіше використовують гранульований доменний шлак та золу-винесення, що дозволяє замінювати до 80 мас.% клінкеру в цементі [17-18].

Гранульований доменний шлак відноситься до добавок, які найчастіше використовуються в будівельній галузі. Це і відносно новий матеріал – шлаколужні в'язучі [19-23], так і давно відомий шлакопортландцемент [24-29], популярність якого пояснюється не тільки відносною дешевизною, але і кращою стійкістю в агресивних середовищах [30]. Активатором тверднення таких цементів є гідроксид кальцію, який утворюється в результаті гідратації аліту, що міститься в клінкері [31-33]. Недоліком такого цементу є відносно повільний набір міцності в ранні строки тверднення з поступовим зростанням її в більш пізні [34-36]. До позитивних властивостей можна віднести низьке тепловиділення при твердненні та підвищену морозостійкість [10, 28, 37], що особливо важливо при будівництві гідротехнічних об'єктів за рахунок покращення реологічних властивостей та корозійної стійкості бетонів на основі цементів з добавками гранульованого доменного шлаку і золи-винесення [20, 38-39].

Вивчено вплив монододадків різної природи активності (доменний гранульований шлак та пуцоланічні добавки) на процеси структуроутворення і тверднення портландцементу. Слід відзначити, що використання цих додатків при виробництві цементу змінює їх водопотребу і сповільнює кінетику набору ранньої міцності [24, 27, 30-43].

У стандарті на цементі загальнобудівельного призначення ДСТУ Б.В.2.7-46-2010 [30] та в європейському стандарті EN 197 наведено вимоги до композиційних цементів, згідно яких вони мають містити не менше, ніж два види мінеральних добавок різної природи активності (гідравлічної та пуцоланічної дії). Згідно з класифікацією передбачено виробництво композиційного портландцементів II та композиційних цементів V типу. Композиційний портландцемент II типу поділяється на види А та Б. Цемент виду А містить 80-94 мас.% портландцементного клінкеру та 6-20 мас. % мінеральних добавок, а композиційний портландцемент II типу, виду Б з 65 - 79 мас. % клінкеру, 21 - 35 мас.% мінеральних добавок, причому сумарний вміст вапняку і золи винесення обмежується 20 мас.%. Як мінеральні добавки в композиційних цementsах можуть бути використані доменний гранульований шлак, пуцолана, зола винесення.

Композиційний цемент V типу також поділяється на види А і Б. Вид А містить 40 - 64 мас. % клінкеру, 18 - 40 мас.% доменного гранульованого шлаку, 10 - 20 мас. % пуцолани та золи винесення, 0 - 5 мас.% додаткових компонентів, а вид Б – 20 - 39 мас. % клінкеру, 41 - 60 мас.% доменного гранульованого шлаку, 20 - 40 мас.% пуцоланових добавок та золи винесення, 0 - 5 мас.% додаткових компонентів.

Таким чином, виробництво і використання композиційних цементів доцільне як з економічної, так і екологічної точки зору. Але слід зазначити, що процеси гідратації та структуроутворення цементів із значним вмістом мінеральних добавок вивчені поки ще не достатньо.

## **1.2 Активні мінеральні добавки**

Мінеральні добавки, які використовуються в цементній промисловості, отримали загальну назву – активні мінеральні добавки. До них відносяться неорганічні матеріали з гідравлічними та (або) пуцолановими властивостями



[34]. Такі добавки, після перемішування з вапном, утворюють з водою пластичне тісто, яке після попереднього тверднення на повітрі здатне тверднути у воді. Визначається активність добавок по кількості зв'язуваного оксиду кальцію компонентами добавки (в основному  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [44].

Збільшення об'ємів випуску композиційних цементів призводить до необхідності пошуку і використання нетрадиційних для цементної галузі мінеральних добавок різного походження [24-25, 45]. Застосовуються добавки осадового походження (діатоміти, опоки, трепели, глієжі), вулканічного походження (вулканічний туф, вулканічний попіл, пемза, трасс, перліт) та відходи різних виробництв [46-47].

Встановлено, що активність мінеральних добавок та механізм зв'язування оксиду кальцію залежить, в першу чергу, від їх фазового складу, тому за цією ознакою активні мінеральні добавки поділяють на три основні групи [44-45, 48-50].

Перша група добавок характеризується наявністю в їх складі кремнезему а аморфній (водній) формі [51-53]. Це, переважно, осадові породи: опока, трепел, діатоміт. Силікатна складова, яка міститься в таких матеріалах відзначається значною активністю і в результаті реакцій гідратації утворюється значна кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію.

До другої групи віднесені добавки, які пройшли термічну обробку: горілі породи різного походження, зола – винесення та інші. Фазовий склад таких добавок це переважно скло та продукти, які утворилися в результаті випалу. Активність таких добавок дещо нижча, ніж у першої групи. В результаті процесів гідратації утворюються гідросилікати та гідроалюмінати кальцію.

Мінеральні добавки вулканічного походження віднесені до третьої групи. це різного роду туфи, базальти, пемза, траси та інше. Складаються переважно із скловидної фази. В результаті тверднення утворюються гідросилікати і гідроалюмінати кальцію.

### 1.2.1 Добавки осадового походження

Активні мінеральні добавки осадового походження складаються переважно з найдрібніших панцирів діатомітових водоростей. Найбільш поширені представники цієї групи це опока, трепел, діатоміт. Містять у своєму складі до 70 – 90 мас.% кремнезему переважно у вигляді опалу.

Діатоміти і трепели в складі можуть мати домішки піску, глини, карбонатів та інші.

Опока – осадова гірська порода, що має каменистий вид невизначеного хімічного складу. В основній своїй масі вона складається із силікагелю, який саме і являється цементом для скелетних частинок морських організмів. В природі опока зустрічається найчастіше там де є поклади трепелу та діатоміту.

Текстура опок масивна, для них характерний раковистий злам і більш темне жовтувате або сіре забарвлення. У опоках звичайно спостерігається домішка глинистого матеріалу алевритових уламків кварцу і дрібних грудочок глауконіту, іноді спікули губок. Густина опок близько 1300-1500 кг/м<sup>3</sup>, пористість досягає 55 %. Цілком можливо що опока є продуктом ущільнення трепелів (опалові тільця зливаються одне з одним). Звичайно опоки і трепели зустрічаються спільно і переходять одне в одне. Опал в опоках часто частково переходить в халцедон [54].

Якщо кількість теригенних домішок в опоках і трепелах перевищує 50 мас.%, то такі породи називають опокоподібними (трепелоподібними). В тих випадках коли ці породи містять до 50 % CaCO<sub>3</sub>, вони називаються карбонатними трепелами або опоками («кременистий мергель»). Трепели і опоки є породами переважно крейдового та кайнозойського віку. В силікатній промисловості опока застосовується в виробництві фаянсу, теплового бетону – «опокобетону», бетонних будівельних виробів, як

заповнювач. Вона може також використовуватись в якості гідравлічної добавки до цементів [55].

Справжня густина діатомітів, трепелів і опок коливається в межах 1,8 - 2,4 г/см<sup>3</sup>. Найменшою густиною володіють найбільш чисті діатоміти. Природна вологість цих порід значно коливається залежно від пори року, погоди і глибини залягання. У чистих пухких діатоміт і трепелів взимку і восени вологість може досягати 30 - 40 і навіть 50 %, знижуючись влітку до 15 - 25 % (за масою сухого матеріалу). Більш щільні різновиди характеризуються меншою вологістю. Штучно висушені діатоміти і трепели в силу своєї гігроскопічності при зберіганні в повітряному середовищі поступово звожуються до 5 - 10 % і більше в залежності від відносної вологості повітря. Діатоміти і трепели при розмішуванні з водою розпускаються, даючи діатомове (трепелине) молоко або тісто.

Діатомітові породи переважно складаються з найдрібніших панцирів діатомових водоростей (діатомей). Панцирі діатомей розміром 2 - 7 мкм представляють собою водну модифікацію кремнезему - опала, що містить до 10 % води. У ньому можуть бути присутніми субмікроскопічні кристали кристобаліту.

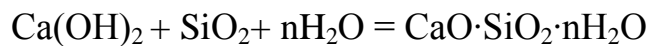
Трепели складаються в основному з скупчень дрібних кульок вторинного водного кремнезему (опалу) розміром 2 - 5 мкм.

Всі розглянуті породи осадового походження близькі за хімічним складом. Вони містять зазвичай (%): 70 - 90 кремнезему, 3 - 10 глинозему, 1 - 3 оксиду кальцію (в окремих випадках до 10 - 20), 1 - 3 лугів, в. п. п. 2 - 8. Трепели, діатоміти та опоки, що характеризуються значним вмістом глинистих та піщаних домішок та зниженою активністю, після випалу при температурі 600 – 800 °С збільшується активність при взаємодії з гідроксидом кальцію та водою.

Опоки, поряд з діатомітом і трепелом, належать до класичних пуцоланових добавок, використання яких у технології в'язучих речовин

відоме з давніх давен. Вони відрізняються ступенем ущільнення та видом водних домішок. Це досить щільно зцементовані кремністі породи, які містять глинисті домішки, на відміну від глин опоки не розмокають у воді.

Тверднення цементів з пуцолановими добавками відбувається в результаті сукупного впливу процесів гідратації клінкерної складової та реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними компонентами добавки. Реакція кальцію гідроксиду з аморфним кремнеземом починається з поверхні зерен і поступово захоплює глибші шари, утворюючи малорозчинні низькоосновні гідросилікати C-S-H (I) за реакцією:



Портландцементи з добавками пуцоланів тверднуть повільніше, особливо в початкові терміни, і надалі вони набувають високої міцності як у розчинах, так і в бетонах. Під час тверднення у вологих умовах міцність пуцоланового портландцементу з часом зростає та перевищує міцність вихідного портландцементу на згин і на стиск.

Пуцоланові портландцементи мають підвищену водопотребу, надають розчинним і бетонним сумішам більшу пластичність і відповідно легкоукладальність. Під час їх гідратації спостерігається зменшення тепловиділення. Однак такі цементы характеризуються підвищеною усадкою і вищою здатністю до пластичних деформацій у вологих умовах за постійної температури, а бетони на цих цементах відрізняються високою тріщиностійкістю. Пуцоланові цементы надають розчинам і бетонам дещо понижену морозостійкість, величина якої залежить від щільності структури пуцоланової добавки. При використанні мінеральних добавок з щільною структурою, які не збільшують водопотребу бетону, морозостійкість знижується незначно порівняно з портландцементами без добавок. Крім цього, цементы з добавками пуцоланів характеризуються також зниженою повітропроникністю та підвищеною сульфатостійкістю. Густина

пуццоланового портландцементу нижча, тому при однаковій витраті в'язучого бетон на такому цементі є щільнішим [56].

Глієжі представляють собою «горілі» породи, що утворилися в результаті випалу міжкутових глин при самозайманні вугілля під землею. Глієжі за своїми фізичними і хімічними властивостями подібні до глин, що випалені при 800 - 1000 °С. Вони характеризуються іноді неоднорідністю, що необхідно враховувати при їх використанні. У них може міститися певна кількість і незгорілого палива ( до 2 - 3 %). Справжня щільність глієжей 2,4 - 2,7 г/см<sup>3</sup>, а середня щільність (у шматку) 1400 - 2500 кг/м<sup>3</sup>, міцність на стиск в межах 20 - 60 МПа. Великі поклади глієжей мають на Кузнецькому басейні (Сибір), в Узбекистані та інших місцях.

### **1.2.2 Додатки вулканічного походження**

До природних мінеральних домішок вулканічного походження

Щорічно вулкани Землі викидають близько 3·10<sup>9</sup> тонн вулканічного попелу. Він застосовується для виготовлення легких бетонів, тарного скла, цементів, теплоізоляційних матеріалів, фільтруючих мас, як ґрунт для вирощування рослин та ін.

Якщо вулканічний попіл зберігає землистопухку будову, то його часто називають пуццолан, якщо ж він в результаті вторинних процесів перетворюється в пористу каменеподібну породу, то - вулканічним туфом. Різновиди туфів виділяються за розміром та складом уламків.

Якщо породи представлені дрібними уламками вулканічного скла та цеоліту, то їх відносять до трасу. Такі домішки надають можливоості цементам тверднути у морській воді [59].

Ще однією домішкою вулканічного походження є пемза. Швидке охолодження лави призводить утворення скловидної структури. Її видобувають, подрібнюють і використовують в тих же цілях, що і

вулканічний попіл, який вона дуже нагадує за своїми властивостями, тобто як заповнювач для легких бетонів і гідравлічну добавку до портландцементу [60].

Найбільш поширеною вулканічною породою є базальти, які утворилися з основної магми. Відносяться до ефузивних порід. Мають складний мінералогічний склад і значну кількість склофази [61-65].

В межах одного родовища хімічний склад базальтів сталий. За мінералогічним складом базальт являє собою полімінеральну гірську породу, що утворена з розплаву магми. Породоутворюючі мінерали базальтів - це алюмосилікати (плагіоклази) та інші, а також ортосилікати переважно магнію і заліза (олівіни і піроксени). За хімічним складом базальти можна віднести до основних порід, вміст  $\text{SiO}_2$  в яких складає 45 - 55 мас.%. Наявність достатньої кількості оксидів плавнів робить їх порівняно легкоплавкими, а отримані розплави - рухливими, що може сприяти прискоренню процесу клінкероутворення. Сумарний вміст лугів у базальтах, такий, що при введенні їх в якості алюмосилікатного компонента, кількість лугів у клінкері не перевищує 0,5 % по масі.

Відомо більше 200 родовищ базальтових порід, з них понад 50 родовищ експлуатуються. В даний час базальти застосовуються не тільки в будівництві (щебінь, штучний камінь, облицювання будівель та ін.) але і для виробництва кам'яного литва, базальтових волокон, сировини для отримання портландцементного клінкеру.

Перліт серед інших вулканічних порід відрізняється наявністю конституційної води (більше 1 %). Пористість може становити 8 - 40 %, може мати чорне, зелене, червоно-буре, коричневе, а також біле забарвлення різних тонів. Різновиди перліту: обсидіановий (з домішками обсидіану), сферолітовий (з домішками польового шпату), смолянокаменний (однорідний за складом), скловатий та інші. У перлітах міститься до 65 - 75 мас.% оксиду кремнію.

Справжня густина вулканічних порід коливається в межах 2,3 - 2,6 г/см<sup>3</sup>. Середня густина туфів (у шматку) дорівнює 1200 - 1500, траса-1800 - 2000 і пемзи - близько 500 кг/м<sup>3</sup>.

Слід зазначити, що всі добавки вулканічного походження можуть бути віднесені до алюмосилікатів. Особливістю структури є те, що вони представлені сумішшю скла і кристалічною складовою.

Активність таких добавок обумовлюється наявністю в них скловидної фази [24, 48]. Крім того, на поверхні вулканічного скла можуть утворюватися цеолітові породи [49], які в лужному середовищі мають здатність до утворення гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Активні мінеральні добавки за видом активності, згідно ГОСТ 24640-91, поділяються на добавки з гідравлічними і пуцоланічними властивостями.

Перші такі, що при певних умовах (присутність лугів, сульфатів, тощо) здатні гідратуватися, тужавіти і набирати міцність [24, 50]. Це в першу чергу доменні гранульовані шлаки. Добавки пуцоланічної природи при замішуванні з водою самі по собі не тверднуть, але в тонкомеленому стані здатні реагувати з гідроксидом кальцію і утворювати структурноактивні гідратні фази.

Цеоліти відносяться до мінеральних добавок, які характеризуються пуцоланічною дією [66-68]. Складаються переважно з водних алюмосилікатів каркасної будови [69-72].

Можливості практичного застосування природних цеолітів визначаються їх властивостями. Хімічний склад цеолітовміщуючих порід не є постійним, що пояснюється як наявністю домішок, так і гідрохімічними умовами їх утворення. Цеоліти часто називаються пористими кристалами, молекулярними ситами. Встановлена висока гідравлічна активність цеолітів по відношенню до розчину Ca(OH)<sub>2</sub>.

Основні цеолітові мінерали - клиноптилоліт, морденіт, анальцим, розрізняють за структурними параметрами залежно від родовища. Найпоширенішим є клиноптилоліт.

Відмінною особливістю цеолітів є те, що вони, крім активного зв'язування вапна, ще активніше поглинають  $\text{SO}_3$ . Активність цеолітів за зв'язуванням  $\text{SO}_3$  визначається вмістом глинозему, його активністю (легкістю вивільнення з алюмосилікатного каркасу), відношенням  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , дисперсністю і ступенем кристалічності чи аморфізації силікатного матеріалу [73-75].

Здатність цеолітових туфів активно зв'язувати  $\text{SO}_3$ , поряд з високою власною пуцолановою активністю, визначає особливості поведінки цеолітів у в'язучих матеріалах. По-перше, це інтенсивне еtringітоутворення у високо-основних системах. По-друге, активний глинозем цеоліту, зв'язуючись у гідросульфоалюмінати кальцію, забезпечує взаємодію вапна з кремнекисневим радикалом каркасу цеоліту з утворенням гідросилікатів кальцію типу C-S-H(I). Крім цього, зафіксовано наявність гідрогеленіту [76].

### 1.2.3 Добавки техногенного походження

Гранульований доменний шлак одна з найбільш поширених добавок, яку використовують при виробництві цементів [77-80]. Відмічається, що шлак, який містить 42 - 52 % основних і 46 - 55 % кислих оксидів дозволяє отримувати цементи більшої міцності.

Залежно від співвідношення основних і кислих оксидів шлаки діляться на основні й кислі. До основних відносять шлак, який має модуль основності більше 1, до кислих - менше 1.

$$M_o = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Шлак, призначений для виробництва в'язучих матеріалів, піддають грануляції, у результаті якої міняється його структура на дрібнозернисту. Здійснюється це шляхом різкого охолодження шлакового розплаву водою, іноді з наступним дробленням.



У повільно охолоджених шлаках присутні меліліти (геленіт, окерманіт), а також воластоніт, різні модифікації беліту й ін. Але точний склад шлаків прогнозувати складно [80-83].

Лужна активізація доменного шлаку, під впливом невеликих кількостей вапна або портландцементу при звичайних температурах, створює такі умови, коли можуть утворюватися тільки низькоосновні гідросилікати кальцію. Якщо в доменні шлаки ввести значну кількість вапна (25 - 40 мас.%) або портландцементу (50 - 60 мас.%), то виникають умови для утворення більш високоосновних гідросилікатів [84-85].

Сталеплавильні шлаки і побічні продукти переробки чавунних злитків у сталь, одержувані в мартенівській й електродуговій сталеплавильній печах складають особливу групу. Вони за хімічним складом подібні до доменних шлаків з тією різницею, що звичайно містять більшу кількість оксиду заліза й меншу кількість кремнезему і глинозему. Як і варто очікувати, сталеплавильний шлак, повільно охолоджений на повітрі, фактично інертний. Однак при водній грануляції можливо одержати реакційноздатний шлак, придатний для використання в якості в'язучої пуццоланової добавки до цементу.

Вагранкові і спеціальні шлаки відрізняються від мартенівських великим вмістом кремнезему і меншим оксидів кальцію і магнію. Хімічний склад ваграночних шлаків коливається в таких межах, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 39,45 - 48,56;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  - 9,4 - 11,94;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,35 - 12,7;  $\text{FeO}$  - 5,1 - 19,39;  $\text{CaO}$  - 8,98 - 35,12;  $\text{MgO}$  - 0,67 - 1,6;  $\text{MnO}$  - 3,8 - 6,42;  $\text{SO}_3$  - 0,09 - 0,67;  $\text{SO}$  - 0,32.. Модуль основності коливається від 0,8 до 0,15.

Вагранкові шлаки добре гранулюються, але навіть при повільному охолодженні містять велику кількість склоподібної фази. Кристалічна фаза ваграночних шлаків складається з піроксенів, анортитів, іноді сульфідів заліза і марганцю. Вихід ваграночних шлаків становить 6 - 7% від маси чавунного литва, або 1,2 - 1,4 млн. т / рік.

Шлаки, одержувані при виплавці титаномagnetитових руд, мають високий вміст  $\text{TiO}_2$  (6 - 12 мас. %) та підвищений  $\text{MgO}$  (до 11 мас.%).

Незважаючи на значно менші масштаби виробництва кольорових металів у порівнянні з чорними, кількість шлаків кольорової металургії досить велика, оскільки вихід шлаків коливається від 10 - 20 до 100 - 200 т на 1 т металу. Вартість сховищ для відходів та шлакових відвалів на більшості комбінатів кольорової металургії перевищує вартість спорудження кар'єрів і досягає 30 - 40% вартості збагачувального циклу. Шкода навколишньому середовищу, що наноситься невикористовуваними шлаками кольорової металургії, набагато перевищує їх частку в загальному обсязі відходів. Економічний збиток, що наноситься сільському, лісовому, водному господарствах, дуже суттєвий: 1 т відходів кольорової металургії наносить в 2 - 7 разів більший економічний збиток, ніж 1 т відходів чорної металургії та енергетики. Тому їх використання є надзвичайно актуальним завданням.

Шлаки виробництва металеві міді, нікелю й свинцю в різних плавильних печах містять велику кількість оксиду заліза (40 – 60 мас.%). Мідні й нікелеві шлаки характеризуються також низьким вмістом вапна. При водному гасінні й тонкому здрібнюванні вони володіють пуццолановими властивостями. Свинцеві шлаки містять від 10 до 20 мас.%  $\text{CaO}$  й тому більш активні.

В якості добавки при виробництві цементів все частіше використовують золу-винесення ТЕС. Можливості застосування золи винесення різноманітні і розвиваються переважно у трьох напрямках. Перший - використання в'язучих властивостей золи винесення, другий - використання золи винесення у ніздрюватих бетонах, третій - розвиток виробництва пористих заповнювачів і легких бетонів різного призначення [83-86].

Основною складовою золи-винесення є склоподібна фаза, а фазами кристалічними є кварц, муліт, гематит і магнетит. Головною нормативною

вимогою для цього матеріалу є втрати під час прожарювання, які характеризують вміст у золі незгорілих частинок вуглецю. Вміст НЧВ у дрібнодисперсних фракціях золи менший, ніж в грубодисперсних. Незгорілі частинки вуглецю визначають придатність золи винесення для використання в цементах [87-88].

Низькокальцієва зола винесення має пуццоланові властивості, тобто здатність до реакції з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , яке утворюється в результаті гідролізу алітової фази, з утворенням гідросиліктів кальцію. Ця реакція істотно впливає на фазовий склад і властивості цементу та відповідно бетону. Пуццоланові властивості золи пов'язані зі склоподібною фазою і покращуються із збільшенням її вмісту, а також ступеня дисперсності. Ці властивості корелюють з вмістом НЧВ у золі винесення.

Висококальцієва зола винесення утворюється в результаті спалювання у печах бурого вугілля. Враховуючи його склад така зола винесення містить також велику кількість вільного вапна і ангідриду, що є причиною прояву значних гідравлічних і пуццоланічних властивостей [89-90].

Хімічна активність золи винесення також залежить від її дисперсності та гранулометричного складу. Для повнішої характеристики золи винесення як активної мінеральної добавки важливим є визначення гідравлічної активності. Традиційними методами вона визначається за поглинанням вапна із вапняного розчину і схильністю золи до прояву в'язучих властивостей при взаємодії з гідратним вапном [91].

#### **1.2.4 Термоактивовані матеріали**

Останнім часом, в якості активних мінеральних добавок почали використовувати термооброблені матеріали. Одним з них є метакаолін. Це штучно виготовлена пуццоланова добавка, що відмічається значною

активністю: здатний зв'язувати вапно майже в 2,5 рази більше, ніж будь яка інша добавка [93-97].

Температурний інтервал виробництва метакаоліну залежить від властивостей вихідної сировини. Загалом, приблизно при температурі приблизно 600 °С – відбувається часткове руйнування структури каолініта, початок утворення муліта і аморфної полікремнівої кислоти. При температурах 600-900 °С – відбувається повне руйнування каолініту, збільшення кількості муліту, аморфна полікремнієва кислота кристалізується в кристобаліт, а гідраргиліт переходить в  $\gamma$ -глинозем, не вступаючи в реакцію с аморфним кремнеземом [96].

Таким чином, метакаолін представляє собою алюмосилікатний матеріал з вмістом активних кремнезему і глинозему, що дещо відрізня його від інших добавок, складаються переважно із силікатів.

За своєю формою метакаолін являє собою пластинчасті частинки середнього розміру порядку 1 - 2 мкм. Вони приблизно на порядок дрібніші часток портландцементу, тому прекрасно добудовують його гранулометрію. Як наслідок, ведення метакаоліну в цементі дозволяє підвищити пластичність і легкоукладальність бетонних сумішей, суттєво знизити витрату суперпластифікаторів, необхідних для компенсації загущаючого ефекту при введенні тонкодисперсної добавки до цементу. Зокрема, при раціональному підборі дозування метакаоліну і пластифікатора легкоукладальність бетону на його основі може виявитися навіть вищою легкоукладальності бетону того ж складу з тією ж кількістю пластифікатора, але без метакаоліну.

У частині економії цементу, що є особливо важливим останнім часом у зв'язку з його різким подорожанням, метакаолін проявляє воістину синергетичні властивості з пластифікаторами. При цьому поліпшуються такі властивості бетону, як: його непроникність, хімічна стійкість - за рахунок введення пуццоланової добавки; знижуються усадочні деформації, повзучість

під навантаженням і підвищується тріщиностійкість - за рахунок зниження кількості в'язучого [98-99].

Метакаолін взаємодіє з портландитом  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  цементу з утворенням гелю гідросилікату кальцію, гідрогеленіту  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) і, можливо, деяких солей гідроалюмінатів кальцію ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) за орієнтовною схемою:



Найбільш типове співвідношення C:S в гідросилікатній складовій продуктів взаємодії в системі становить 0,8 – 1,5.

Метакаолін взаємодіє з гідроксидом кальцію протягом 28 діб. Порівняння пуцоланової активності метакаоліну доменного гранульованого шлаку, мікрокремнезему, випаленого бокситу та золи-винесення продемонстрували що найвищу пуцоланову активність (поглинання 1000 мг  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  одним грамом добавки) має метакаолін [100]. Аналіз цих результатів дозволяє зробити висновок про більшу активність речовин у тому випадку, коли вона містить у своєму складі вищий відсоток активного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який здатен утворювати сполуки з більшою кількістю молекул  $\text{CaO}$  ніж активний  $\text{SiO}_2$ .

Враховуючи високу пуцоланову активність метакаоліну, логічним є припущення, що введення його в кількості 15 – 20 мас.% до складу портландцементу може забезпечити повне зв'язування вільного гідроксиду кальцію, що утворюється при гідратації цементу, що і підтверджується деякими дослідженнями.

Позитивний вплив добавки метакаоліну на зниження загальної пористості системи здійснюється за рахунок зменшення об'єму крупних пор, що в свою чергу супроводжується зниженням водопоглинання та швидкості дифузії солей, зменшенням висолоутворення [93]. Це підтверджується дослідженнями [94], згідно з якими при додаванні до портландцементу 20 мас.% метакаоліну радіус крупних пор зменшується майже в 10 разів.

Зниження загальної пористості та розміру пор при вмісті в портландцементі 20 мас.% метакаоліну супроводжується закономірним зменшенням проникності розчину. Наслідком є зниження більше ніж в 2 рази коефіцієнта водопоглинання та в 30 – 60 раз дифузії іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , та  $\text{K}^+$ . Ущільнюючи цементну матрицю та зменшуючі її пористість, метакаолін відіграє важливу роль у підвищенні довговічності цементного матеріалу.

Одним із перспективних матеріалів, які після термообробки можуть бути використані в якості активної мінеральної добавки є відвальні породи вуглевидобування, які на даний час не використовуються і зберігаються у териконах.

Терикони (териконники) – це відвали, штучні насипи з порожніх порід, отриманих при підземній розробці родовищ вугілля та інших корисних копалин, насип з відходів або шлаків від різних виробництв та спалювання твердого палива [101-105]. Кількість териконів постійно зростає, що завдає значної шкоди навколишньому середовищу, особливо своєю здатністю самозайматися [106-112].

На сьогоднішній день проблема утилізації відвальних порід вуглевидобування не вирішена, хоча в деяких країнах ці відходи віднесені до категорії корисних копалин [113].

В незначній кількості використовуються горілі відвальні породи із старих териконів в якості щебеню для доріг, а також при виробництві бетонів [114-115].

Не менш перспективними є свіжі відвальні породи вуглевидобування. Однією з добавок можуть бути термооброблені відвальні породи, які утворюються в результаті вилучення залізовміщуючої складової після випалу [116]. Дана технологія розроблена в Донбаському державному технічному університеті.

Можливість використання таких відходів визначає той факт, що при проведенні випалу алюмосилікатних порід відбувається поступове

руйнування кристалічних решіток вихідних мінералів і утворення значної кількості аморфізованих мас [117]. Температурний діапазон аморфізації деяких глинистих матеріалів наведено в табл.1.1. Наведені дані дозволяють зробити висновок, що для більшості мінералів температурний діапазон процесів аморфізації знадиться в межах від 500 до 1000 °С

Таблиця 1.1 – Температурний діапазон аморфізації мінералів

Назва мінералу	Формула мінералу	Температурний діапазон аморфізації, °С
Гідраргилліт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	450-880
Аллофан	$m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$	550-880
Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	680-1050
Галлуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	800-960
Монтморилланіт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	780-900
Хлорити	$10(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	575-880
Гидрослюда	$\text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 \cdot 3 \cdot [\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	650-940
Глауконіт	$\text{KMg}(\text{Fe}, \text{Al})_3 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	860-960
Мусковіт	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	950-1150
Біотіт	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	950-1150
Флогоїт	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	970-1200

Дослідження відходів вуглевидобування для використання їх в одній з найбільш ресурсоемних галузей промисловості - будівельної індустрії - є досить актуальним і перспективним, що створює необхідні передумови для промислового освоєння даних відходів за різними технологічними напрямками будівельних в'язучих матеріалів. Застосування результатів досліджень дозволить зробити науково обгрунтовані рекомендації з розширення сировинної бази та залученню у виробничий процес нетрадиційних видів сировини.

### 1.3 Кремнезем в різному стані

#### 1.3.1 Кристалічний кремнезем

До кристалічних модифікацій кремнезему відносяться: різновиди, стабільні при нормальних тисках (кварц, тридиміт, кристобаліт), та стабільні при високих тисках (коесит, кітіт, стишовіт). Також існує ряд модифікацій, стабільних при інших умовах: кремнезем W, меланофлогіт, кремнезем O, кремнезем X.

Кварц має поверхневий шар аморфного кремнезему, який можна видалити обробкою плавиковою кислотою. Однак, при наявності вологи в оточуючому середовищі він утворюється повторно. За різними даними, які залежать від дисперсності та характеру подрібнення кварцу, товщина аморфного шару коливається в межах 0,1-2,0 мкм. очищений у воді кварц при відповідному сталому тиску має певне значення розчинності, близьке до 0,0006-0,0080 %. Розчинність кристобаліту при 25 °C становить 0,0027 % [118].

Кристалічні модифікації кремнезему, а саме кварц, використовувалися в якості добавок до цементів для отримання піщаного цементу (кварцового цементу, колоїдного цементного клею). Даний вид цементу можна готувати трьома шляхами, від чого суттєво залежать його властивості: змішування тонкомеленого піску з портландцементом; сумісний помел портландцементного клінкеру з піском; сумісний помел портландцементу (порошку) з піском. Дослідження виявили, що в результаті сумісного помелу портландцементного клінкеру та кварцового піску, до 25 мас. % останнього не має негативного впливу на фізико-механічні властивості цементу [119].



### 1.3.2 Аморфний кремнезем

В широкому плані аморфний кремнезем може бути розділений на три типи:

- Кварцове скло, яке виготовляють плавленням кварцу;
- Кремнезем М – аморфний кремнезем, який отримують при опроміненні швидкими нейтронами аморфних або кристалічних різновидів кремнезему;
- Мікроаморфний кремнезем, який включає золі, гелі, порошки та пористі стекла.

Окремим випадком аморфного кремнезему є активні мінеральні добавки осадового та техногенного походження. Найширше застосування отримав мікрокремнезем. Останнім часом почали застосовувати добавки аеросилу та силікагелю у складі цементних систем.

Аморфні кремнеземи суттєво відрізняються один від одного будовою матриці і, тому їх розділяють на класи. В основі такої класифікації лежить аналіз поруваної природи кремнезему. Відомі наступні типи кремнеземів: макропористі – з розміром пор більше 200 нм; мезопористі – з розмірами пор 2-200 нм; мікропористі – з порами менше 2 нм; непористі [119]. Макропористі кремнеземи – це аеросилікагелі та силіхроми, мезопористі – силікагелі та пористі стекла, мікропористі – силікагелі та силоксани, непористі – аеросил, опал.

Розчинність аморфних кремнеземів у воді лежить в широкій області: 0,0070-0,0150 % при 25 °С. Такий інтервал обумовлений розміром частинок кремнезему, станом поверхні, наявністю домішок всередині частинок або на їх поверхні.

Незважаючи на багаточисленність досліджень, механізм впливу аморфного кремнезему на гідратацію цементу не є однозначно прийнятим. Вважається, що частинки аморфного кремнезему слугують поверхнею для

утворення зародків гідросилікатів кальцію. Не вирішеним є питання, чи розчиняються частинки на ранніх стадіях гідратації. Деякі дослідники вважають, що кремнезем не може розчинятися тому, що зростала б концентрація силікат-іонів і це призводило б до сповільнення гідратації аліту. Інші, навпаки, тримаються думки, що частинки аморфного кремнезему швидко розчиняються і швидко витрачаються на пуцоланові реакції. Таким чином, ця реакція зменшує концентрацію іонів кальцію та гідроксил-іонів і, навпаки, прискорює реакцію розкладу аліту [120].

### 1.3.3 Скловидний кремнезем

Існує три джерела добавок на основі скловидного кремнезему для цементних систем: гірські породи, техногенні продукти та скляний бій.

В природі рідко зустрічаються гірські породи у скловидному стані. Даний тип порід представлений переважно вулканічними породами, які утворилися при застиганні лави – обсидіани, пемза, вулканічний попіл, туф, трас, базальт.

Вулканічний попіл складається переважно з силікатів лужних металів у вигляді скла, мікрокристалів оксидів заліза, плагіоклазів, піроксенів та карбонатів.

Техногенні продукти, які містять кремнезем у скловидному стані переважно представлені металургійними шлаками та золошлаковими відходами ТЕС.

На гідравлічну активність впливає розмір та характер розподілення кристалічних утворень у скловидній фазі. Для досягнення найбільшого ефекту кристалічні компоненти повинні розподілятися рівномірно у скло фазі і представляти собою кристалітні області діаметром менше 1 мкм. Оптимальний вміст кристалічної фази – до 5 мас. %, скловидної – до 95 мас. %. Як тільки вміст кристалічної фази починає перевищувати 5 мас. %

гідравлічна активність знижується. Однак головною причиною є саме збільшення кристалічної фази, а не зменшення скловидної [120, 121]. В державних стандартах різних країн прописані вимоги до вмісту склофази у доменному гранульованому шлаці для цементу, розчинів та бетонів. В британському та гармонізованому українському стандарті – не менше 66 мас.%, в індійському – не менше 85 мас. % [122 – 124].

Кількість склофази у складі шлаку залежить від багатьох факторів. Зокрема, доменний шлак піддається грануляції, яка може відбуватися за мокрим або більш передовим сухим методом. Експериментально встановлено, що метод грануляції має суттєвий вплив на кількість склофази: при оптимальних технологічних режимах вміст скла у шлаці мокрої грануляції становить 91 %, сухої – 94 % [125].

Золо-шлакові відходи ТЕС поділяються на декілька типів: золи-виносу, шлаки та золо-шлакові суміші. Найбільше застосування у складі цементних систем знайди золи-виносу.

Склад зол-винесення коливається в дуже широких межах і, головним чином, залежить від типу палива. В оксидній формі золи представлені оксидами сіліцію, алюмінію, заліза, кальцію, в дуже невеликих кількостях – оксидами магнію, сіль фуру, лужних металів. Якісний їх склад представлений склофазою, мулітом,  $\beta$ -кварцом, гематитом, аморфною фазою. Вміст склофази коливається в межах 70-80 мас. %, аморфної – 0-3 мас. %, решта – кристалічні утворення [126]. Золи поділяють на висококальцієві та низькокальцієві і від цього залежить вміст реакційно здатного кремнезему в їх складі. За усередненими даними у висококальцієвих золах – 30,9 мас. % кремнезему, у низькокальцієвих – 0,94 мас. % [127].

Скло являється інертним матеріалом, який можна повторно використовувати безліч разів без втрати його хімічних властивостей. Хімічний склад скла, головним чином, залежить від сировинних матеріалів, використаних для його отримання. Найбільш поширене лужно-силікатне

скло складається з більше 70 мас. % аморфного кремнезему, більше 12 мас. % оксиду натрію та 5 мас. % оксиду кальцію.

Всі стекла, які випускаються промисловістю, змінюються під впливом води, причому окремі складові їх частини переходять у розчин. Звичайний метод дослідження полягає в тому, що зерна скла поміщають у платиновий посуд, в якому більш менш тривалий час кип'ятять воду. Кількість розчинних речовин потім визначають тим або іншим аналітичним методом. Авторами була досліджена розчинність стекол, які можна розташувати в наступний ряд за зменшенням розчинності у воді: жовте лужне скло – натронне скло нижчої якості (Тюрінгенське) – скло для пляшок (Шиллінга) – віконне скло (Рейнське) – свинцевий криштал (Еренфельда) – Ієнське скло – Ієнське свинцеве скло.

Аналогічні досліди з кварцовим склом не дозволили виявити навіть слідів розчинення у воді. Було доведено, що кількість кварцового скла, яке перейшло за час кип'ятіння у розчин, практично рівна нулю. Також відмінною рисою кварцового скла є його кислототривкість. Лише плавикова та фосфорна кислоти здатні з ним реагувати. При цьому кварцове скло значно менш тривке по відношенню до лугів та солей. Ступінь руйнування кварцового скла залежить від лужності розчину, концентрації кремнезему та його структури, температури, тривалості впливу та величини поверхні взаємодії. Кварцове скло за здатністю до взаємодії з лугами займає проміжне положення між кристалічним кремнеземом та водними аморфними модифікаціями [128].

Вище наведений тезис у контексті гідратації та тверднення цементу підтверджують дослідження італійських вчених, представлених на 5 Конгресі по хімії цементу. З пуцолановими добавками гідроксид кальцію зв'язується майже повністю, при цьому утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію. При використанні шлаку утворюються гідрат чотирьохкальцієвого алюмінату  $C_4AH_{13}$ , гідрат геленіту  $C_2ASH_8$  та високоосновні гідросилікати

кальцію. Шлаки, які характеризуються наявністю кремнезему у скловидному стані слабо утримують гідролізне вапно і частина його переходить у розчин, в той час як сполуки, утворені при змішуванні з пуцолановими добавками, виявляються абсолютно стабільними [129].

Будь-яке скло є аморфним матеріалом з високим вмістом оксиду кремнію, що робить його потенційною пуцолановою добавкою за умови подрібнення до розмірів частинок менше 75 мкм. На сьогоднішній день застосування знаходять відходи та брак скляної промисловості, а також побутові скляні відходи.

Скляний порошок діє як активатор тверднення та пуцоланова добавка, причому він більш ефективний як активатор, ніж як добавка. Механізм впливу аналогічний кремнеземистим активним мінеральним добавками: аморфний кремнезем взаємодіє з іонами кальцію, які виділяються під час гідратації цементу, з утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Принцип дії активатора полягає в наступному. Коли поровий розчин досягає рН 13 та більше, збільшується швидкість розчинення скла. Розчинення призводить до вивільнення великої кількості катіонів лужних металів, які діють як каталізатори розкладу клінкерних мінералів, інших видів кремнеземистих мінеральних добавок (тут мікрокремнезему) та власне скляного порошку. У сильно лужному середовищі скло взаємодіє з кремнеземом заповнювачів та наповнювачів з утворенням гелю силікату натрію. Якщо розмір частинок скляного порошку не перевищує 0,25 мкм утворений силікат натрію не викликає розширення, а поводить себе як добавка розчинного скла. Подальший процес гідратації цементу регулюється вмістом іонів натрію та силікатним модулем: чим вищий вміст іонів та величина модулю, тим більшого ступеня гідратації можна досягнути. Розчинне скло рівномірно розподіляється у цементній системі, суттєво зменшує поруватість, збільшує міцність та довговічність. Підвищена розчинність клінкерних мінералів призводить до утворення підвищеної

кількості портландиту, який в пізніші терміни тверднення взаємодіє з аморфних кремнеземом скляного порошку з утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію. В процесі гідратації розчинне скло адсорбується порами гідросилікатів [130].

Дослідження виявили, що до 30 мас. % цементу можна замінити скляним порошком без погіршення фізико-механічних властивостей [131]. При цьому доведено, що скляний порошок разом із золою-виносу у складі комплексної активної мінеральної добавки придатний для введення у композиційні цемент.

Добавка меленого скла має позитивний вплив на ряд фізико-механічних властивостей цементу, як в'язучого, та бетону, як виробу: порошок скла суттєво зменшує водовідділення бетонної суміші через те, має велику питому поверхню; також скло заповнює пори в бетонній суміші, що ускладнює вихід вільної води на поверхню [132]; скло в якості заповнювача підвищує експлуатаційну міцність бетону та теплоізолюючі властивості.

Однак, при введенні скляного порошку до складу цементів та бетонів потрібно враховувати високий вміст у них лужних оксидів. Лужні оксиди здатні взаємодіяти з кремнеземом заповнювачів та наповнювачів та сприяти розширенню виробу, тріщини утворенню та специфічній корозії.

#### **1.4 Визначення напрямлень досліджень**

З наведеного вище аналітичного огляду можна зробити висновок, що на даний час в виробництві цементу використовується обмежена кількість активних мінеральних добавок. Переважно це гранульований доменний шлак і зола-виношення. Розширення асортименту таких добавок, за рахунок залучення нових матеріалів, стримує відсутність можливості прогнозування впливу таких добавок на властивості цементів і, особливо, композиційних цементів.

У зв'язку з вище сказаним, були поставлені наступні основні задачі та визначені шляхи їх вирішення:

1. Проведення огляду та аналізу активних мінеральних добавок та виявлення потенційних добавок, які можуть використовуватися при виробництві цементу;
2. Вивчити вплив добавок чистого кремнезему різного ступеню кристалічності на фізико-механічні властивості цементів і характер протікання процесів гідратації таких систем;
3. Дослідити вплив активних мінеральних різного ступеню кристалічності на фізико-механічні властивості цементів;
4. Визначити особливості протікання процесів гідратації цементів з активними мінеральними добавками різного ступеню кристалічності.

## **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1**

1. В умовах глобальної боротьби за енергозбереження важливе значення має зменшення вмісту в цементі клінкерної складової за рахунок введення мінеральних додатків, тобто розширення випуску композиційних цементів.

2. На процеси гідратації цементів з мінеральними добавками суттєво впливають їх хімічний і мінералогічний склад.

3. Використання промислових відходів у цементній та будівельній промисловості, завдяки яким можна значно покращити основні реологічні і фізико-механічні властивості в'язучих систем. Використання композиційних цементів у бетонах внаслідок вдосконалення порової структури значно підвищує їх довговічність, корозійну стійкість. Крім того, такий цемент в результаті хімічної взаємодії може забезпечити ефективну утилізацію багатьох промислових відходів. Використання як мінеральних добавок багатотоннажних

промислових відходів дає змогу вирішувати проблеми охорони довкілля і компенсувати дефіцит кондиційної сировини для виробництва цементу.

4. Поєднання мінеральних добавок різних груп дає змогу направлено керувати процесами структуроутворення композиційних цементів, забезпечуючи покращення будівельно-технічних властивостей бетонів та збільшення терміну експлуатації виробів на їх основі.

У зв'язку з вище наведеним у даній роботі були поставлені наступні основні задачі:

1. Огляд і аналіз активних мінеральних добавок, які використовуються при виробництві портландцементів загальнобудівельного призначення;
2. За даними аналізу обрання для досліджень активних мінеральних добавок різного ступеню кристалічності;
3. Дослідження процесів гідратації в модельних системах цемент-кремнезем, що дозволить виявити вплив ступеню кристалічності кремнезему;
4. Оцінка впливу активних мінеральних добавок на фізико-механічні властивості цементів;
5. Вивчення особливостей процесів гідратації в ранні строки при використанні активних мінеральних добавок різного походження;
6. Дослідження особливостей процесів тверднення цементів з добавками різного ступеню кристалічності;
7. Перевірка результатів досліджень шляхом випуску дослідних партій цементів.



## **РОЗДІЛ 2**

### **ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

#### **2.1 Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження**

В залежності від структури та розчинності кремнезем поділяють на: безводний кристалічний кремнезем, безводний аморфний кремнезем та кварцове скло [133]. Тому для проведення досліджень в модельних системах були вибрані саме ці матеріали.

В якості активних мінеральних добавок в цементній промисловості використовують матеріали, які поділяють на три групи [44-45, 48-53]. До першої належать природні добавки, активність яких визначається наявністю аморфного кремнезему у вигляді природних гідратів кремнезему, до другої - продукти випалу глинистих речовин, а до третьої групи – матеріали вулканічного походження.

Враховуючи вище сказане, для проведення даних досліджень були вибрані матеріали, які найширше охоплюють ці групи. Це наступні матеріали: а) осадового походження (опока, трепел), які відносяться до природних гідратів кремнезему; б) вулканічного походження, структура яких представлена нерозкристалізованим вулканічним склом та кристалічними включеннями (базальт); в) техногенного походження переважно із склоподібною структурою (зола винесення) та склоподібною і кристалічною (гранульований доменний шлак); г) термооброблені матеріали, структура яких складається з частково аморфізованими кремнеземом і глиноземом та кристалічною складовою (метакаолін, термооброблені відвальні породи).

## 2.2 Характеристика об'єктів дослідження

В роботі використані: портландцемент цемент загальнобудівельного призначення; кристалічний, аморфний та скловидний кремнезем; опока, трепел, базальт, метаколін, відвальні породи вуглевидобування, гранульований доменний шлак, зола винесення:

- портландцемент ПЦ-I/500 виробництва ПАТ «ВолиньЦемент».

Фізико-механічні властивості цементу наведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні властивості портландцементу

НГ, %	Строки тужавлення, год-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб.		
	початок	закінчення	1	3	28
29,6	0-42	1-41	18,4	40,6	58,9

- добавка, що містить кристалічний кремнезем. Використовувався кварцовий пісок (нормальний Вольський), вміст оксиду кремнію в якому, відповідно до вимог стандарту, повинен становити не менше 96 мас.%;

- аморфний кремнезем марки х.ч., який одержувався зневоднюванням кремнегелю. Представляє собою тонкодисперсний матеріал;

- скловидний кремнезем – кварцове скло виробництва ТОВ «Компанія Плазма» (м.Харків). Вміст оксиду кремнію не менше 98 мас.%.

В якості добавок осадового походження застосовувалися опока Новоселівського родовища (Сумська обл.) та трепел Могилів-Подільського родовища (Вінницька обл.).

Опока – осадова мікропориста порода, що складається з аморфного гідрату кремнезему (опалу) з домішками глинистої речовини (рис.2.1,а).

Вміст  $\text{SiO}_2$  досягає 92 — 98 %. Чисті різновиди опок характеризуються високими адсорбційними властивостями.

Трепел – пухка або слабо зцементована, тонкопориста опалова осадова порода. Відрізняється від діатоміту малим вмістом органічних залишків; складається з дрібних сферичних опалових тілець (глобул) розміром 0,01 – 0,001 мм, з домішкою глинистих мінералів, глауконіту, кварцу, польових шпатів (рис.2.1,б).

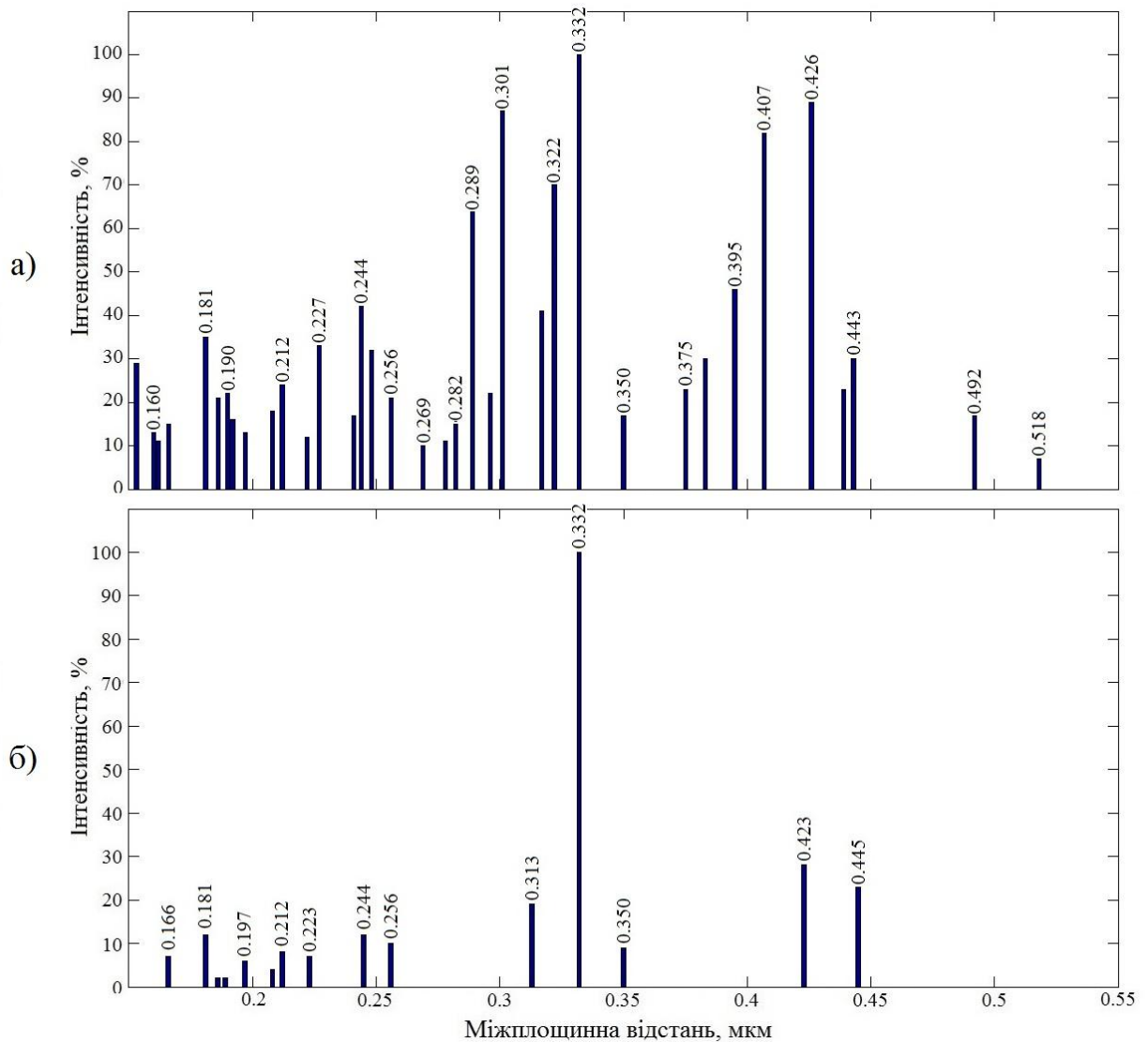


Рисунок 2.1 Дифрактограми опоки (а) і трепела (б)

В якості добавки вулканічного походження використовувався базальт Івано-Долинського родовища (Рівненська обл.).

Мінеральний склад базальтів (рис.2.2) - це алюмосилікати (плагіоклази) та інші, а також ортосилікати переважно магнію і заліза (олівіни і піроксени).

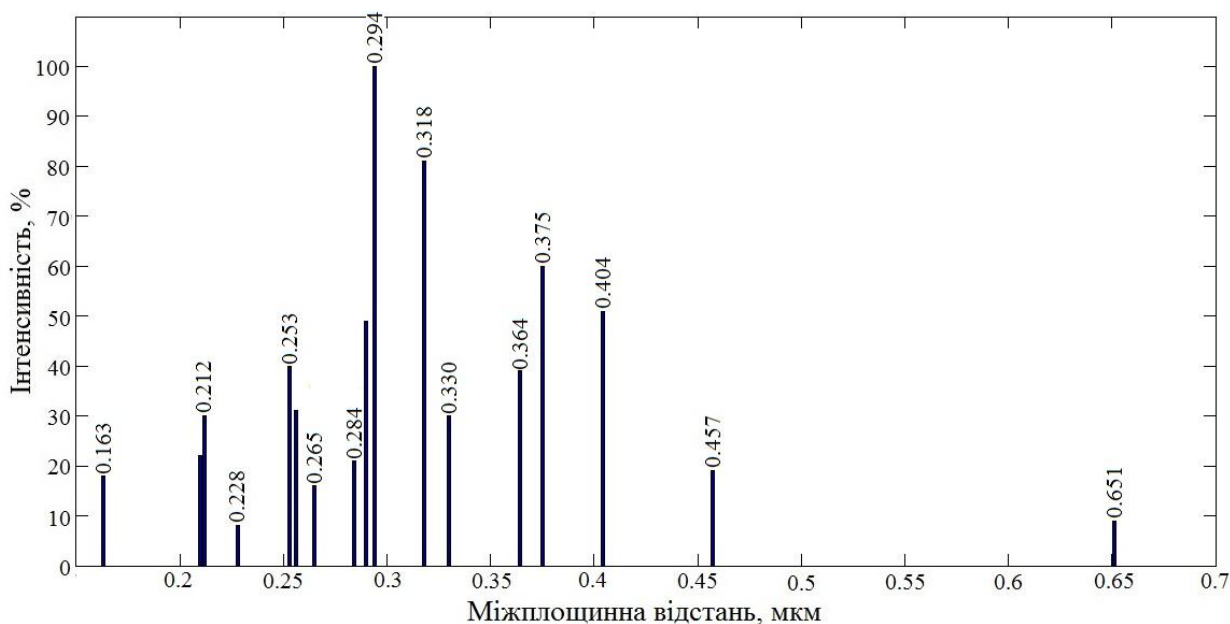


Рисунок 2.2 – Дифрактограма базальта

Відходи виробництва – це всі види залишків виробництва, що мають якусь споживчу цінність і можуть бути використані в матеріальному виробництві. Представниками даного класу матеріалів є доменний гранульований шлак та зола-винесення.

В якості таких матеріалів використовувалися доменний шлак виробництва ПАТ«Алчевський металургійний комбінат» (Луганська обл.) та зола-винесення Запорізької ТЕС.

Кристалічними фазами у шлаках переважно є:  $\beta$ - $C_2S$ , ранкініт, окерманит, анортит, меліліт, мервініт і монтічеліт (рис.2.3,а).

Зола-винесення складається з алюмосилікатного скла та незначної кількості силіманіта, муліта, магнетиту та кварцу (рис.2.3,б).

Термооброблені добавки представлені – метакаоліном виробництва ТОВ «Західна каолінова компанія (Рівненська обл.) та термообробленими відвальними породами відвалу № 1 шахти імені Дзержинського ГХК «Ровенькиантрацит» (Луганська обл.).

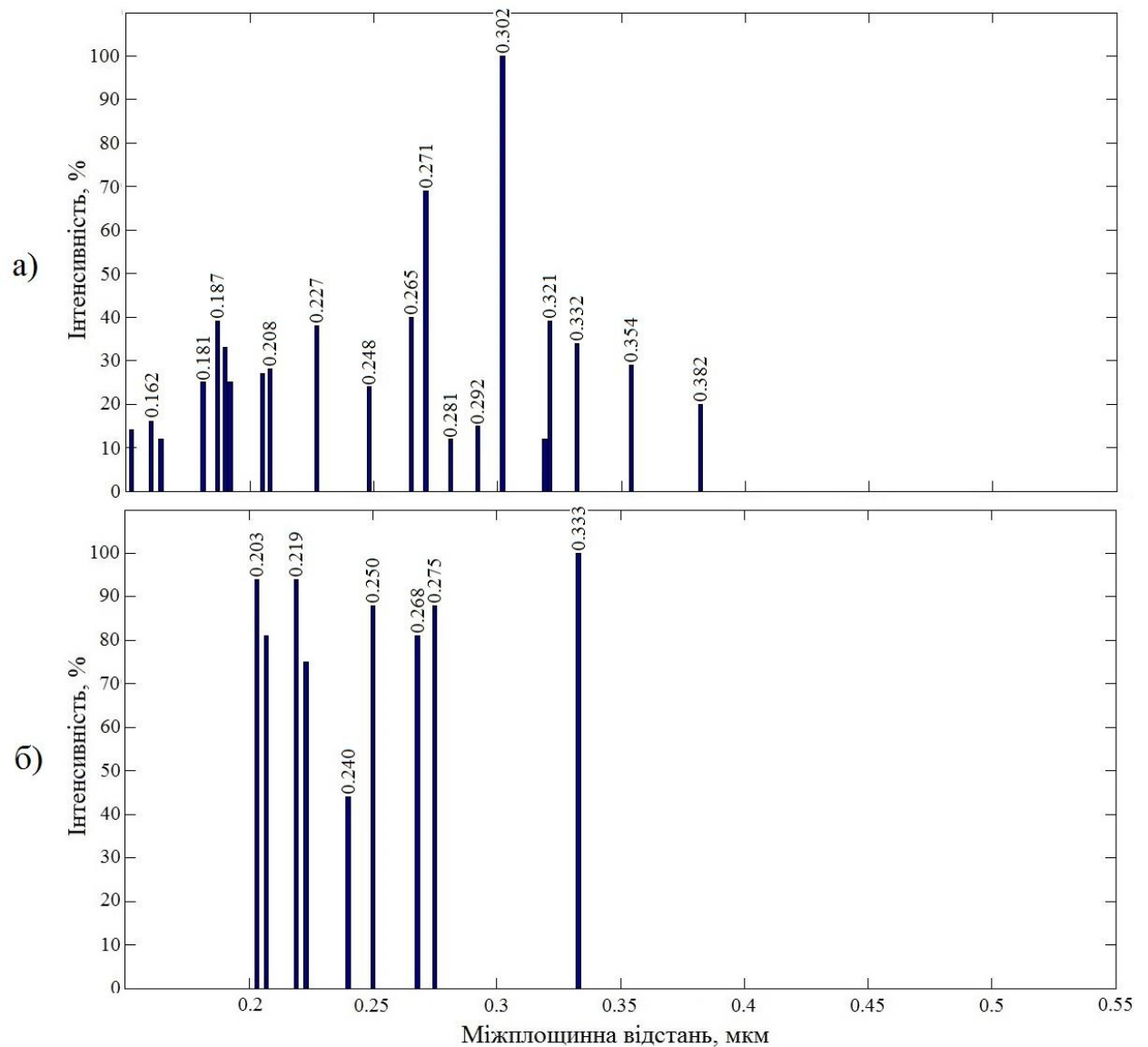


Рисунок 2.3 – Дифрактограми доменного шлаку та золи-винесення

Метакаолін представляє собою хімічну фазу, яка утворюється при термічній обробці каоліну. В певному діапазоні температур вода видаляється і утворюється аморфний силікат алюмінію, що має хімічну формулу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (рис.2.4,а).

Високоактивний метакаолін має найвищий вміст оксидів кремнію і алюмінію серед інших пуцоланових добавок. Це, мабуть, єдина активна мінеральна добавка, яка виготовляється в контрольованих умовах з

отриманням однорідного продукту в плані розподілу частинок за розмірами, питомої поверхні, кольору та хімічного складу.

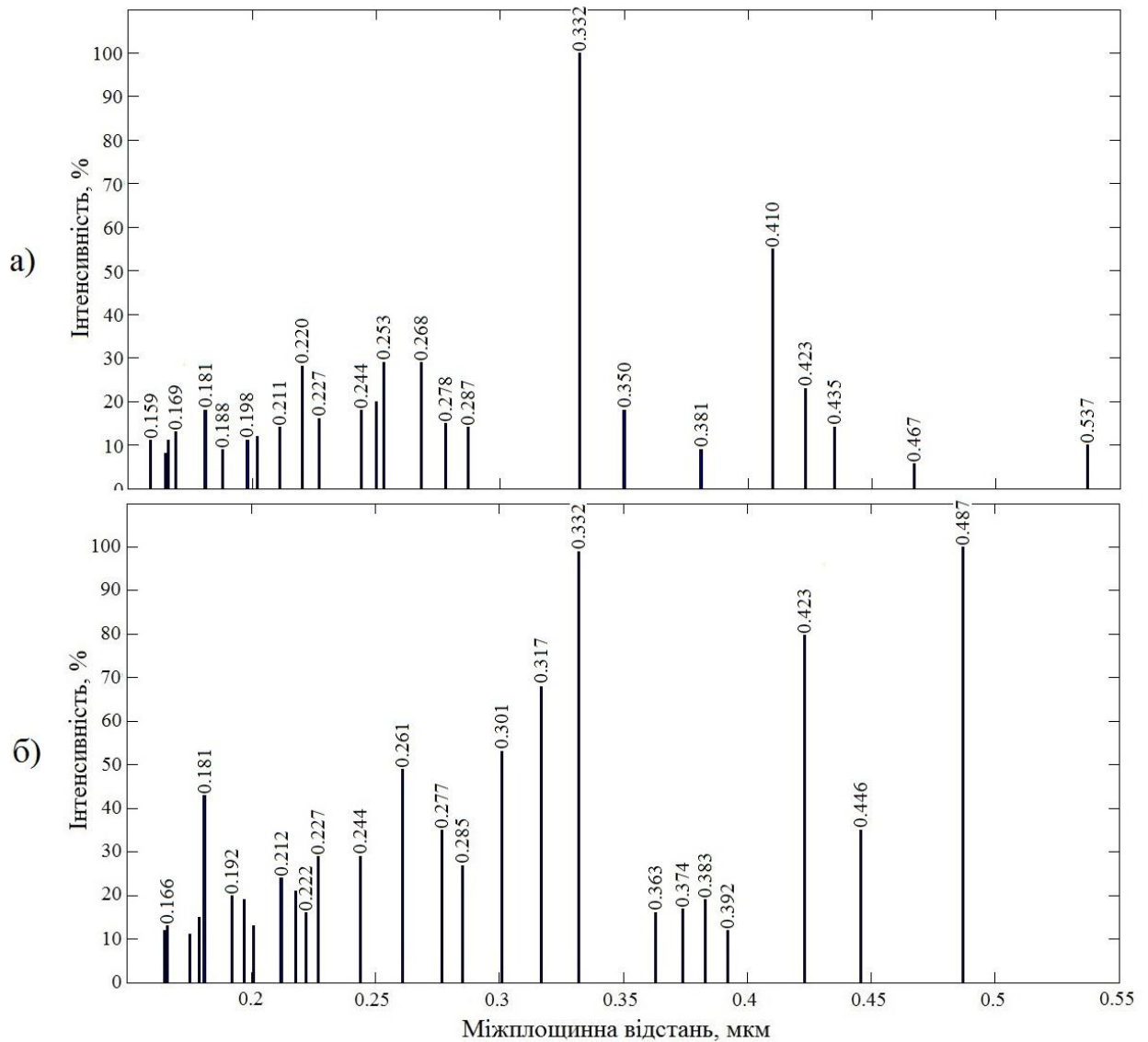


Рисунок 2.4 – Дифрактограми метакаоліну (а) і відвальних порід (б)

Ще одним представником термооброблених матеріалів є відвальні породи вуглевидобування (рис.2.4,б). Породи, що йдуть у відвал, утворюються за рахунок проходження обробки (52 %) та їх ремонту (48 %). Середній літологічний склад відвалів відображає вміст вугленосної складової. Це аргіліти (60 – 80 %), алевроліти (10 – 30 %), пісковики (4 – 10 %), вапняки (рідко до 6 %, зазвичай менше), а також значні домішки вугілля (6 – 20 %). Слід зазначити, що при проведенні досліджень

використовувалась термооброблена відвальна порода, в якій відсутня вугільна складова.

Порівняльна характеристика хімічного складу вибраних матеріалів приведена в табл.2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад силікатовміщуючих матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас.%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	інші	п.п.п.
Опока	71,1	7,9	2,3	2,5	1,9	1,8	1,0	11,5
Трепел	69,1	8,0	1,8	1,5	1,4	1,4	0,3	16,5
Базальт	49,4	11,8	15,2	10,4	4,1	0,7	6,4	2,0
Шлак домений	37,9	6,8	1,3	41,0	7,7	1,8	2,8	0,7
Зола-винесення	52,4	22,9	10,1	3,1	2,1	4,1	2,8	2,5
Метакаолін	52,6	39,8	1,9	1,0	-	0,1	2,0	2,0
Відвальна порода	57,3	22,7	7,4	1,3	1,8	6,5	3,0	-

Порівняльна характеристика мінералогічного складу вибраних матеріалів приведена в табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Мінералогічний склад силікатвміщуючих матеріалів

Матеріал	Мінерали, що присутні в породах
Опока	Кварц, кристобаліт, польовий шпат, кальцит, доломіт
Трепел	Слюда, кліноптилоліт, кварц, кристобаліт
Базальт	Плагіоклаз, пироксен, гематит, магнетит, кварц
Шлак домений	Меліт, двокальцієвий силікат
Зола-винесення	Кварц, гематит
Метакаолін	Муліт, кварц, кристобаліт, гематит
Відвальні породи	Кварц, слюда, плагіоклаз

Наведені дані свідчать про те, що використовувані кремнеземисті матеріали відрізняються один від іншого як по хімічному складу (від практично чистого кремнезему у кварцевому піску і аморфному кремнеземі до порівняно високоосновного доменного шлаку, вміст кремнезему в якому становить менш 40 %), так і за структурою, представленою кристалічним (пісок), аморфним кремнеземом і змішаною стеклокристалічною структурою (доменний шлак, базальт та інші), що повинне вплинути на процеси, що відбуваються при гідратації цементу з добавками цих матеріалів, і властивості в'язучих.

### **2.3 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей цементів**

Для вивчення властивостей сировинних матеріалів та фізико-хімічних процесів, що відбуваються при гідратації цементів із кремнеземвміщуючими добавками, у роботі були використані рентгенофазовий і дериватографічний методи аналізу. Дослідженням піддавалися зразки із цементного тіста, що тверділи в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб.

Відбір проб активних мінеральних добавок та порошків цементу для будь-якого з проведених досліджень здійснювався квартуванням.

Помел активних мінеральних добавок та змішування цементів з добавками проводилися в лабораторному кульовому млині. В якості помельних тіл застосовувався керамічний цильпекс. Помел матеріалів здійснювався до повного проходження крізь сито № 008.

Нормальна густина та терміни тужавлення визначалися на міні-приладі Віка за методикою для малих зразків. Міцність на стиск визначалася для зразків-кубів розмірами 20\*20\*20 мм за методикою визначення міцності на стиск для малих зразків [78].



Механізм тверднення цементу з добавками досліджувався за допомогою дериватографічного та рентгенофазового методів аналізу.

Для підготовки зразків до досліджень гідратовані цементи масою 1 г грубо подрібнювалися у розчині ацетону для зупинки процесу гідратації. Гідратовані цементи витримувалися при температурі 105-110 °С протягом 2 год, після чого подрібнювалися у металевій ступці до повного проходження крізь сито № 008 [117].

Рентгенофазовий аналіз застосовувався для визначення фазового складу матеріалів (вихідних та гідратованих). Якісний рентгенофазовий аналіз проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-1,5.

В даній роботі для гідратованих матеріалів використовувався дериватограф системи Ф. Паулик, И. Паулик і Л. Эрдей. Вихідні матеріали досліджувались при нагріванні до температури 1000 °С. Дериватографічний метод аналізу включає отримання кривих ТГ, ДТГ та ДТА, зміна температури та маси реєструються одночасно. Матеріали в процесі аналізу нагрівалися до температури 1000 °С із швидкістю 10 °С/хв для гідратованих цементів. Швидкість зняття кривих становила 2,5 мм/хв.[133]

Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на електронному растровому мікроскопі ТЕСЛА-ВС-242, який відноситься до 2-го класу [133]. Вивчалися поверхні сколів гідратованих зразків. Збільшення поверхні складало 1000 та 2500.

ІЧ-спектри термооброблених відвальних порід записані на автоматичному спектрометрі у діапазоні хвильових чисел 400-4000 см<sup>-1</sup>. Спектри отримані від пресованих зразків, виготовлених з гомогенної суміші твердого розчинника (KBr) та цементу, що досліджується. Аналіз отриманих ІЧ-спетрів та дериватограм проводився згідно теоретичних положень, викладених в [133].

Для визначення кислотно-лужного балансу тверднучих систем цемент-добавка використовували переносний рН-метр-мілівольтметр ППМ-

03МІ призначений для вимірювання величини рН та окисно-відновлювального потенціалу (eН) у водних дисперсіях. Вивчались зміни значення рН водних дисперсій, які містять суміш вихідного цементу і відповідної добавки у співвідношенні по масі 50:50. Значення рН розчинів вихідних добавок наведені на рис.3.1.

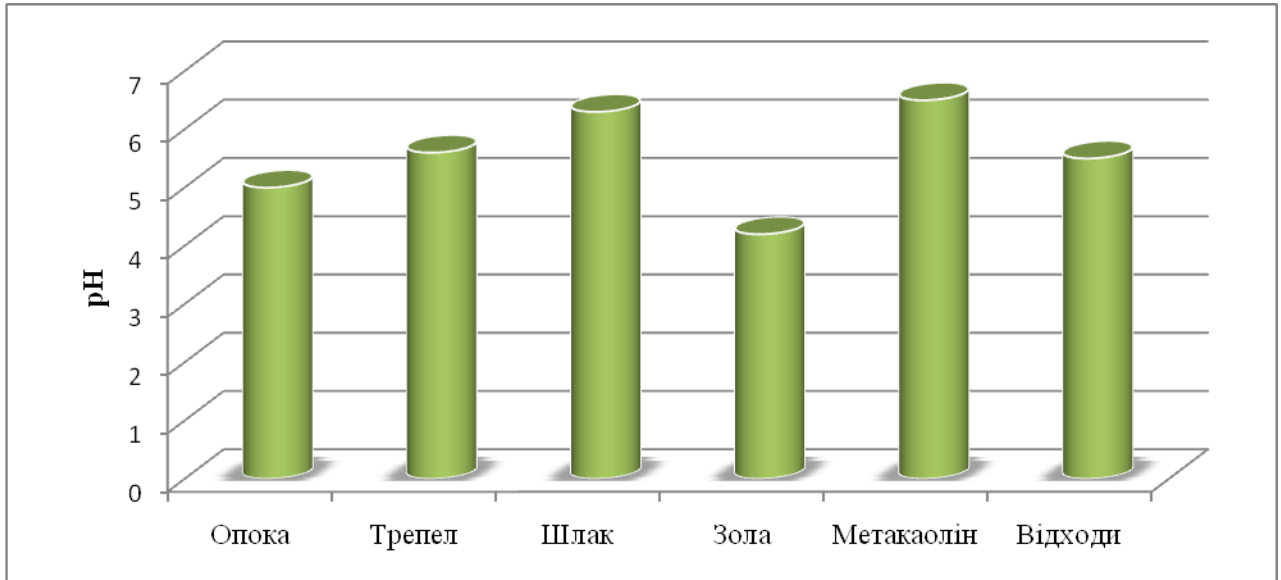


Рисунок 2.5 – Рівень кислотності водних дисперсій силікатовміщуючих добавок

Таким чином, всі вибрані кремнеземвмісні добавки можна віднести до кислих добавок.

### **РОЗДІЛ 3**

## **ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ З ДОБАВКАМИ КРЕМНЕЗЕМУ РІЗНОГО СТУПЕНЮ КРИСТАЛІЧНОСТІ (МОДЕЛЬНІ СИСТЕМИ)**

Силікати складають основу багатьох технологічно важливих продуктів та виробів. Ці сполуки присутні в них у кристалічному та аморфному або скловидному стані [134].

Особливість структури силікатів призводить до того, що при однаковому складі силікатовмісні матеріали мають різні властивості, в т.ч. і реакційну здатність.

При проведенні даних досліджень використовувалися добавки склад яких, практично повністю представлений оксидом кремнію (96-100 мас.%).

В добавках містилось до 98 мас.% кристалічного кремнезему, 100 мас.% аморфного кремнезему і 98 мас.% скловидного кремнезему.

Результати, отримані в даному розділі, опубліковані в наступних наукових працях [135 – 138].

### **3.1 Вплив добавок кремнезему різного ступеню кристалічності на фізико-механічні властивості цементів**

В останні роки при виробництві композиційних цементів використовуються різні кремнеземвмісні матеріали. Особливості їх структури, при цьому, не враховуються і, як наслідок, характер процесів, які відбуваються при гідратації подібних систем.

Для з'ясування впливу добавок кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів досліджувалися змішані в'язучі, які містять від 10 до 90 (через кожні 10) мас.% добавок [34]. Міцнісні характеристики визначалися на зразках, що

тверділи в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб. Отримані дані наведені в табл. 3.1 – 3.3 [135, 136].

Встановлено, що добавки кремнезему різного ступеню кристалічності неоднозначно впливають на нормальну густоту і строки тужавлення цементів. Так, зі збільшенням вмісту кристалічного кремнезему в складі в'язучого відбувається лише незначне збільшення нормальної густоти з 25,0 до 26,0 % (табл.3.1).

Таблиця 3.1 - Фізико-механічні властивості цементів з добавками кристалічного кремнезему

Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, год-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб.		
		початок	закінчення	1	3	28
10	25,0	0-36	1-23	19,9	37,6	55,3
20	25,0	0-49	1-34	15,3	31,9	53,9
30	25,0	1-18	1-40	11,4	27,9	47,5
40	25,0	1-37	1-50	9,5	25,4	44,2
50	25,5	1-33	1-57	7,0	17,3	40,9
60	25,5	2-00	2-56	3,2	10,3	30,6
70	25,5	2-07	2-47	1,8	5,0	20,3
80	26,0	2-31	3-20	0,6	2,8	9,3
90	26,0	2-20	3-21	0,5	0,9	3,6

Введення до складу в'язучого добавок кристалічного кремнезему характеризується монотонним подовженням часу як початку, так і закінчення тужавлення, що може бути пов'язане зі скороченням частки цементу в складі в'язучого.

Аморфний кремнезем в складі композиційних цементів призводить до істотного зростання водопотреби - при збільшенні дозування добавки

від 10 до 90 мас.% нормальна густота цементного тіста зростає з 28,0 до 59,0 % (табл.3.2).

Таблиця 3.2 - Фізико-механічні властивості цементів з добавками аморфного кремнезему

Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, год-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб.		
		початок	закінчення	1	3	28
10	28,0	0-44	1-19	13,6	30,5	53,5
20	31,0	0-41	1-03	10,1	23,0	48,6
30	36,0	0-33	0-49	6,4	15,8	41,5
40	41,0	0-31	0-43	2,7	8,7	30,9
50	45,5	0-27	0-56	0,6	5,4	12,1
60	49,0	0-21	0-38	-	2,8	6,3
70	53,0	0-17	0-31	-	1,2	2,2
80	56,0	0-19	0-36	-	0,4	0,9
90	59,0	0-14	0-41	-	-	-

Підвищення водопотреби при введенні аморфного кремнезему може бути пояснено високою поглинаючою здатністю самої добавки аморфного кремнезему, що представляє собою зневоднений гель кремнекислоти.

Вплив його на строки тужавлення дещо інший: збільшення дозування до 70 мас.% істотно скорочує строки тужавлення. Це може бути пов'язане з високою поглинаючою здатністю аморфного кремнезему та, як наслідок, формуванням при цьому більшої кількості гелю кремнекислоти і зниження рухливості тіста. Деяке сповільнення тужавлення в матеріалах, що містять 80 – 90 % добавки, скоріше за все, пов'язане з низьким вмістом цементу в складі в'язучого.

Вплив скловидного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів (табл.3.3) відрізняється від попередніх. Зі збільшенням його

вмісту значно повільніше зростає нормальна густота цементного тіста в порівнянні із аморфним кремнеземом. Крім того, при збільшенні вмісту скловидного кремнезему строки тужавлення тіста монотонно скорочуються.

Таблиця 3.3 - Фізико-механічні властивості цементів з добавками скловидного кремнезему

Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, год-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб.		
		початок	закінчення	1	3	28
10	26,5	0-50	1-35	16,4	34,7	56,5
20	28,5	0-46	1-30	13,5	27,3	51,1
30	30,0	0-44	1-25	9,9	23,8	48,4
40	31,5	0-39	1-21	7,4	19,4	43,6
50	33,0	0-35	1-15	5,8	12,9	41,2
60	34,0	0-31	1-05	2,1	8,2	33,8
70	35,5	0-27	0-50	1,3	3,9	26,5
80	37,5	0-21	0-43	0,5	1,7	15,7
90	39,5	0-18	0-35	-	0,5	4,4

Різним виявляється і вплив виду кремнезему на характеристики міцності цементів [135-137]. Якщо порівнювати вказані параметри для цементів з різними добавками, то можна зробити висновки, що через І добу нормального твердіння міцність цементів з добавкою кристалічного кремнезему, при всіх його концентраціях, вище аморфного. Однак, швидкість падіння міцності при однаковому збільшенні вмісту аморфного кремнезему істотно вища (рис.3.1). Більше того, введення 10 мас. % кристалічного кремнезему призводить до деякого зростання міцностних показників, у порівнянні з бездобавочним цементом на 8,2 %, у той час,

як така ж кількість добавки аморфного кремнезему знижує міцність на 33 %.

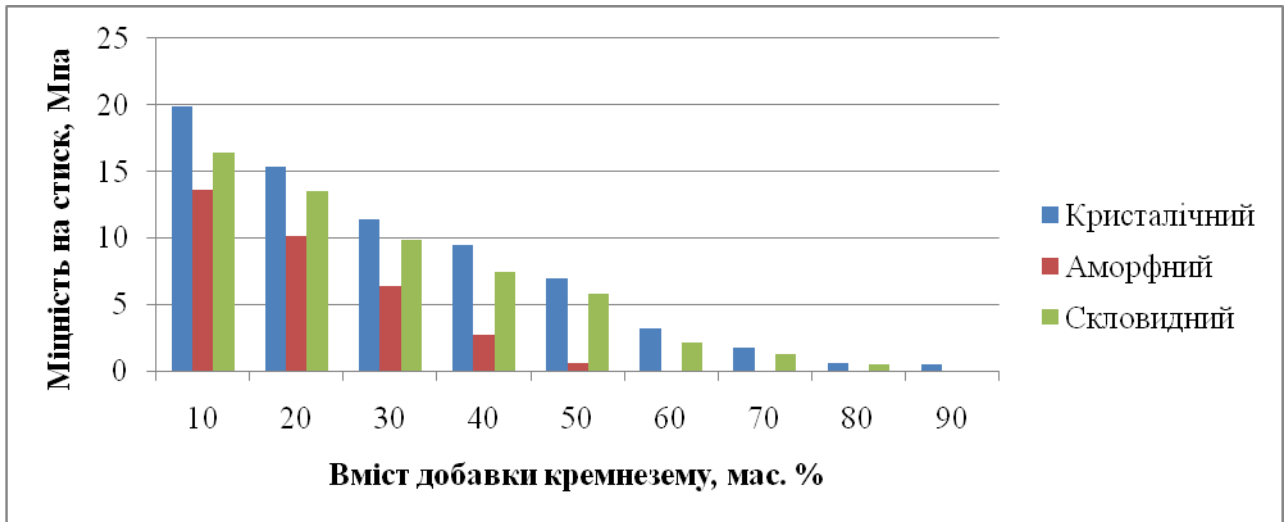


Рис.3.1 – Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 1 доби

Введення скловидного кремнезему не призводить до такого суттєвого зниження міцності цементів, як при введенні аморфного кремнезему. Так, при його вмісті 10 мас.% втрата міцності складає 19,2 %.

Цікаво, що в усьому вивченому діапазоні вмісту добавок найвищу міцність мають цементи з добавкою кристалічного кремнезему. Скоріше за все це відбувається за рахунок того, що кристалічні частинки відіграють роль мікронаповнювача, що дещо підвищує міцність.

Через 3 доби твердіння картина мало змінюється (рис.3.2). Швидкість зниження міцності цементів зі збільшенням кількості добавки аморфного кремнезему в складі в'язучого істотно вища, порівняно з скловидним і кристалічним його різновидами. Так, при вмісті у в'язучому по 10 мас.% кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему відбувається падіння міцності на 7,4, 20,0 і 30,0 % відповідно в порівнянні із вихідним бездобавочним цементом.

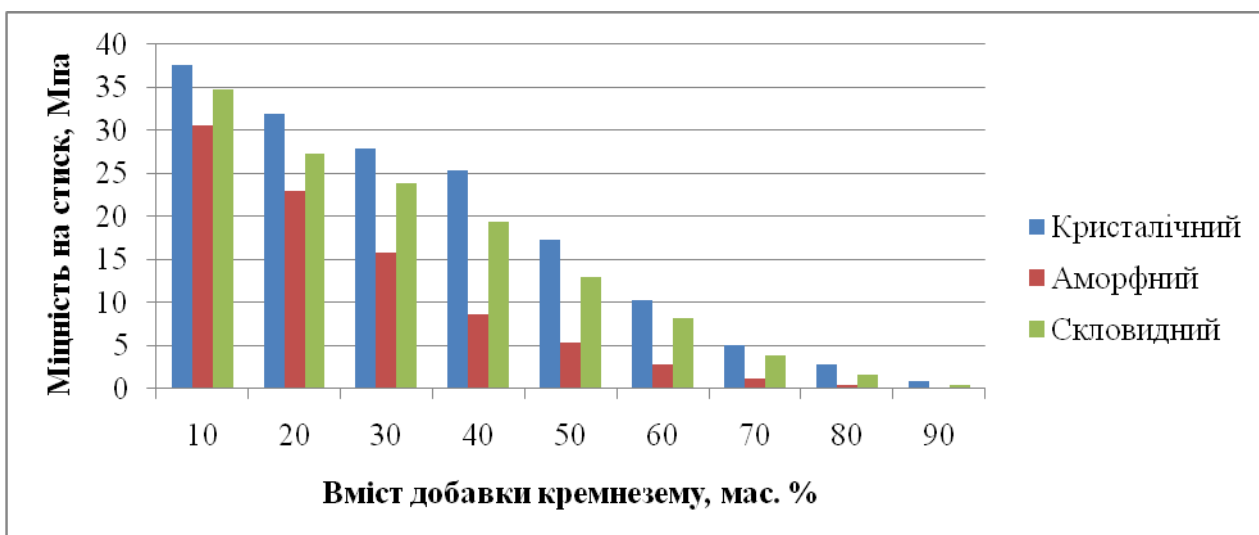


Рис.3.2 – Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 3 доби

Відзначена залежність зберігається і при більш тривалому твердінні (28 діб), при цьому звертає на себе увагу той факт, що при дозуванні добавок понад 40 мас.% зниження показників міцності цементу з аморфним кремнеземом значно більше, ніж в інших матеріалах.

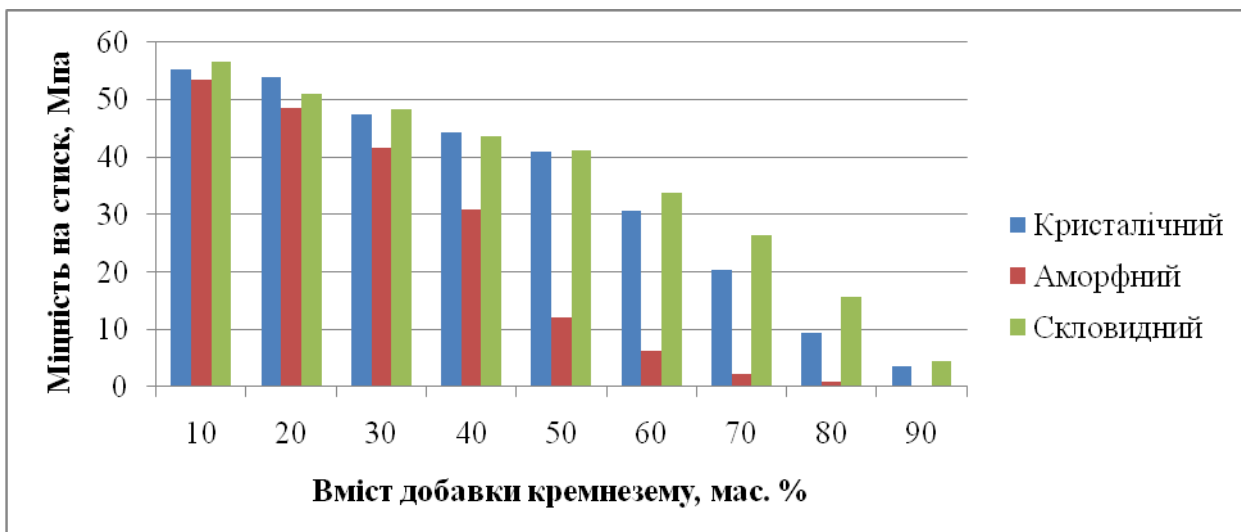


Рис.3.3 – Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 28 діб

Слід зазначити, що після 28 діб тверднення міцність в'яжучих з добавкою скловидного кремнезему або зрівнялася, або перевищує міцність



зразків з добавкою кристалічного кремнезему на відміну від даних у віці 1 і 3 діб тверднення.

Загалом можна стверджувати, що при введенні кристалічного кремнезему відбувається найменше падіння міцності цементів, особливо в ранні строки тверднення, аморфного – найбільше, а цементі з добавкою скловидного кремнезему займають проміжне положення. Це дозволяє припустити, що найбільш доцільно використовувати в якості активних мінеральних добавок при виробництві композиційних цементів добавки, які містять в своєму складі кремнеземисті фази в кристалічному і скловидному стані.

### **3.2 Особливості процесів гідратації цементів з добавками кремнезему різного ступеню кристалічності**

Вивчення процесів, що відбуваються при гідратації цементів з добавками кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему, проводилося шляхом порівняльного аналізу даних, отриманих фізико-хімічними методами дослідження трьох складів змішаних в'яжучих, які містять 50 мас.% кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему.

Результати дериватографічного і рентгенофазового аналізу показали наступне.

Незалежно від часу твердіння і складу цементів на всіх кривих ДТА присутні добре виражені ендотермічні ефекти з максимумами в області температур 140 – 180 , 490 – 510 і 770 – 810 °С.

Ендотермічний ефект в області температур до 400 °С може характеризувати кілька процесів: 100 – 110 °С – відбувається видалення порової вологи; при 125 °С - міжшарової води з гідросилікатів кальцію типу CSH(B) і C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>; при 215 °С - видалення води з низькосульфатної форми гидросульфоалюмінату кальцію 3CaO· A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· CaSO<sub>4</sub>· 12H<sub>2</sub>O і гелевидної

складової; при 270 - з гідроалюмінату кальцію  $C_3AH_6$ ; при 330-350 °C - з эттрингіту. З огляду на множинність процесів, що відбуваються, цей температурний інтервал не може бути використаний для оцінки швидкості процесу гідратації або фазового складу новоутворень.

Ідентифікація цих сполук на рентгенограмах ускладнена через накладення ліній гідратних новоутворень і вихідних негідратованих фаз, а також у зв'язку з формуванням частини новоутворень у гелевидному (рентгено-аморфному) стані, особливо в ранній термін твердіння.

Ендотермічний ефект із максимумом при температурі 520-550 °C відповідає розкладанню гідроксиду кальцію, що утворюється при гідратації аліту і, у меншому ступені, беліту. У цьому ж діапазоні температур відбувається дегідратація гідроалюмінатів кальцію. З огляду на те, що введення кремнеземистих добавок несуттєво впливає на процеси гідратації алюмінатів (алюмоферритів) кальцію, цей ефект може використовуватися в якості характеристичного при оцінці швидкості процесу твердіння.

Найбільш вираженими дифракційними максимумами новоутворень варто визнати саме рефлекси гідроксиду кальцію (портландиту) - 0,492 (0,493); 0,263 і 0,192 нм.

Розпливчастий ендотермічний ефект із максимумом при температурі 690-760 °C відповідає процесу дегідратації гідросилікатів кальцію, а невеликий ефект із максимумом при 800-610 °C - декарбонізації вторинного карбонату кальцію, що утворився при атмосферній карбонізації  $Ca(OH)_2$ .

Результати дериватографічного аналізу трьох досліджуваних систем, що тверділи протягом I доби в нормальних умовах, показали наступне (рис.3.4). На кривих ДТА присутні всі характеристичні ефекти, описані вище, однак процеси гідратації цементів різних складів мають істотні відмінності [135].

Інтенсивність термoeфекту в низькотемпературній області знижується при переході від складу з аморфним кремнеземом до

скловидного та кристалічного, що добре пояснюється різною хімічною активністю використовуваних добавок. З огляду на те, що основним новоутворенням, при гідратації цементу в присутності кислої добавки, є низькоосновні гідросилікати кальцію, які формуються в гелевидному стані, можна зробити висновок, що в присутності високоактивного аморфного кремнезему кількість таких продуктів буде найбільшою. І навпаки, інертний кристалічний кремнезем, практично не приймає участі у процесі формування низькоосновних гідросилікатів кальцію, що і викликає зниження інтенсивності ефекту дегідратації гелевидної складової. Відзначена закономірність справедлива і для області температур, починаючи з 600 °С.

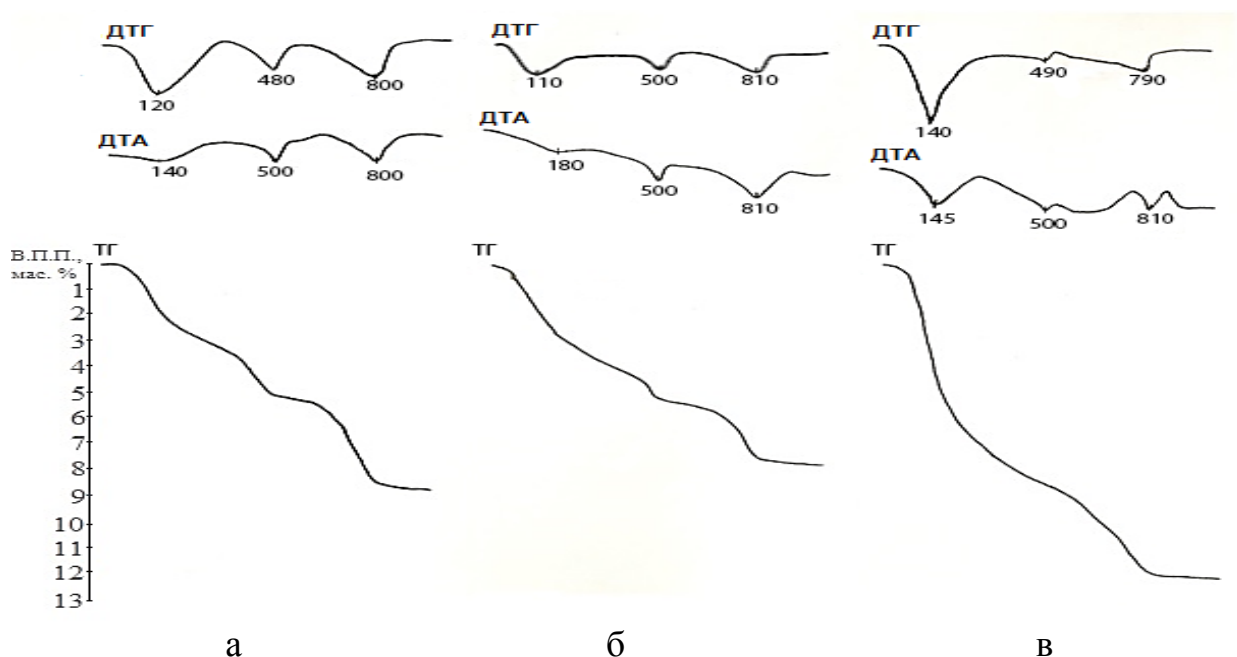


Рисунок 3.4 – Термограми та дериватограми модельних систем, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 1 добу

Підтвердженням сказаному є різниця у втраті маси систем при нагріванні: найменша (приблизно 7 %) - у цементів з добавкою кристалічного

кремнезему, дещо вища – біля 8,5 % - з добавкою скловидного кремнезему, найбільша – біля 13 % - складу з добавкою аморфного кремнезему. Це пов'язано, скоріше за все, з формуванням більшої кількості гелю, як гідросилікатного, так і кремнегелю.

Явно змінюється і глибина ефекту, що відповідає дегідратації гідроксиду кальцію (максимум при температурі 500 °C). На кривій ДТА цементу з добавкою кристалічного кремнезему вона незначно менша, ніж на термограмі матеріала із добавкою кремнезема в скловидному стані. На кривій ДТА системи з добавкою аморфного кремнезему розміри цього ендотермічного ефекту дуже малі, що свідчить про високу швидкість взаємодії портландиту з добавкою. Наступний за цим ефектом "розмитий" хід кривої свідчить про наявність більших кількостей гелю змінного складу.

Результати дериватографії добре погоджуються з даними рентгенофазового аналізу (рис.3.5), який показав наступне.

Інтенсивність рефлексів гідроксиду кальцію падає при переході від складу із скловидним кремнеземом до складу з кристалічним, а потім – з аморфним кремнеземом. Загальний вид рентгенограми останнього значно відрізняється від двох інших суттєво меншим числом і зниженою інтенсивністю всіх рефлексів, що свідчить про високу швидкість гідролізу клінкерної складової при практично повній відсутності кристалічних новоутворень. Сказане перебуває в повній відповідності з результатами визначення міцністних характеристик - механічна міцність зразків з аморфним кремнеземом найменша.

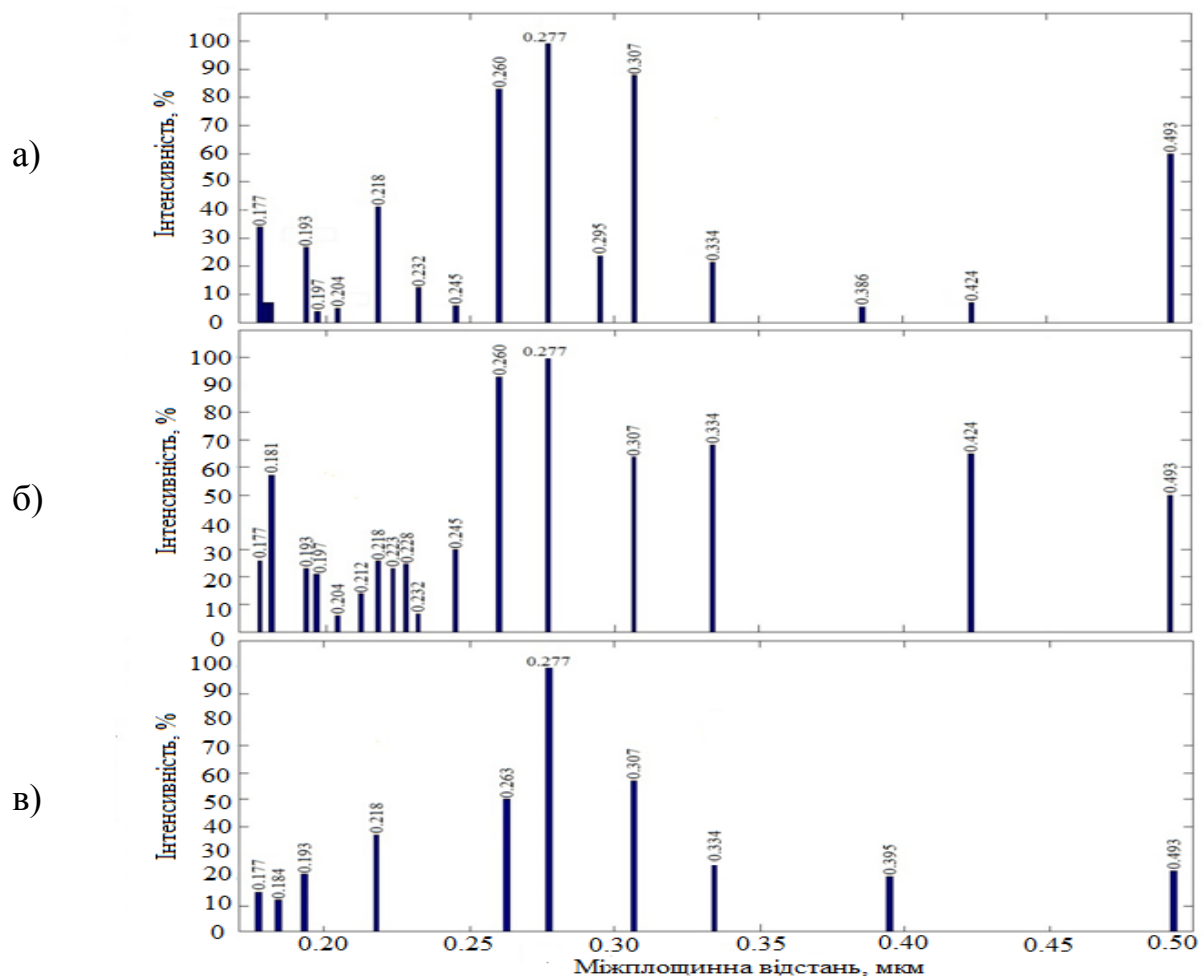


Рисунок 3.5 – Дифрактограми цементів, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 1 добу

Із даних дериватографічного аналізу систем після 3 діб тверднення (рис.3.6) видно, що при збереженні основних закономірностей, які були відмічені раніше, дегідратація відбувається з деякими відмінностями.

На кривій ДТГ цементу з добавкою скловидного кремнезему відбувається розділення низькотемпературного ендотермічного ефекту на два, що по літературним даним можливо в результаті подальшого протікання процесу формування кристалічних продуктів – гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів кальцію. Нажаль, це не може бути підтвержено результатами рентгенофазового аналізу внаслідок незначної кількості цих новоутворень.

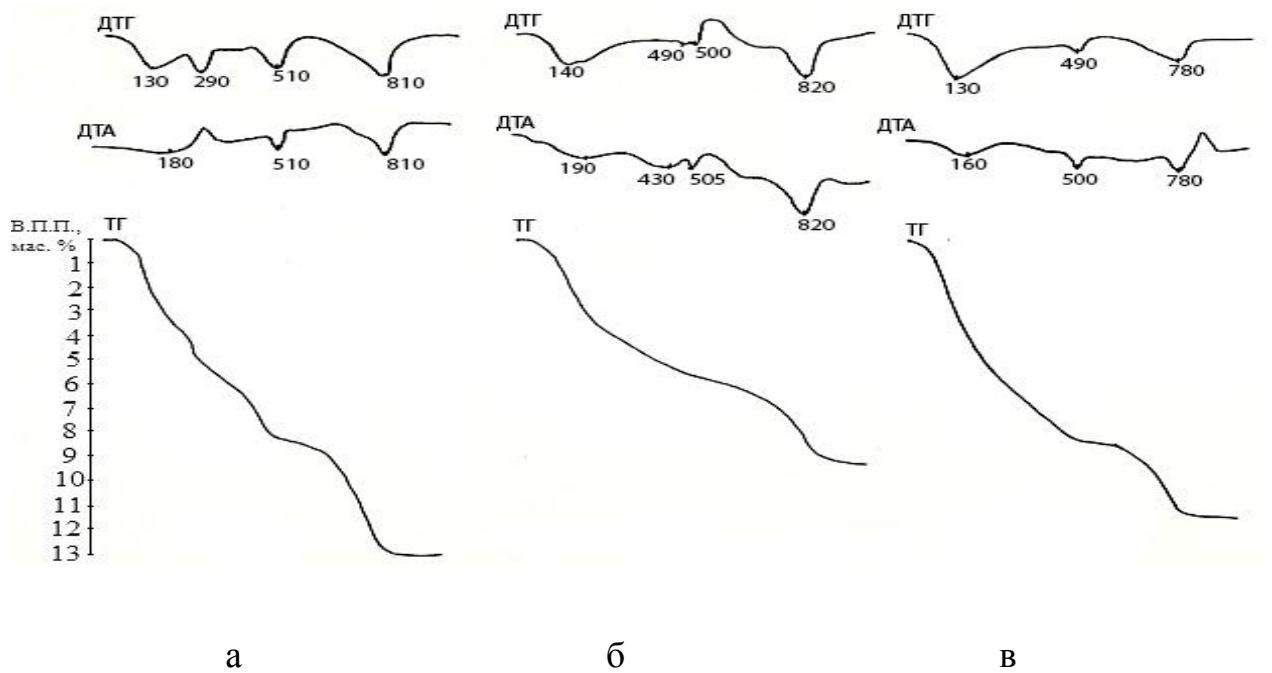


Рисунок 3.6 – Термограми та дериватограми модельних систем, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 3 доби

У цементу з домішкою кристалічного кремнезему розділення ефекту виражене менше. При введенні аморфного кремнезему і взагалі відсутнє. Це може бути пов'язане з нестійкістю гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів кальцію при низьких концентраціях  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та слугує підтвердженням високої активності аморфного кремнезему по відношенню до гідросилікату кальцію.

Розділення ендотермічного ефекту в області температур 400-550 °C на кривій ДТА системи з домішкою кристалічного кремнезему, скоріше за все є накладенням на ефект дегідратації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  екзотермічного ефекту поліморфного переходу  $\beta$ -кварцу, що відбувається в кремнеземній складовій в'язучого.

На кривих ДТА і ДТГ присутні значні ефекти декарбонізації второвинного  $\text{CaCO}_3$  (у складах із скловидним та кристалічним кремнеземом), процес формування якого і викликав деяке зниження

інтенсивності ендотермічних ефектів дегідратації портландита в порівнянні з тими, що мають місце на кривих ДТА зразків після 1 доби тверднення. В системі з аморфним кремнеземом вміст портландита нижче, тому і ефект декарбонізації менше. Чіткий екзотермічний пік в області температур вище  $800^{\circ}\text{C}$  присутній тільки на кривій ДТА складу з домішкою аморфного кремнезему. Наявність такого ефекту може відображати процес кристалізації воластоніту, який утворюється при дегідратації тоберморитоподібного гелю. Це добре узгоджується з положенням про високу швидкість взаємодії аморфного кремнезему з портландитом цементного каменю та утворенням значної кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію і пояснює його відсутність ДТА двох інших складів.

Зі сказаним узгоджуються і результати термогравіметричного аналізу: втрати маси складів з добавкою скловидного кремнезему зросли по відношенню до їх зміни після однодобового тверднення за рахунок розвитку процесу гідратації. Особливо суттєво вони збільшилися при прожарюванні в низькотемпературній області. Втрати маси системи з добавкою кристалічного кремнезему вищі, ніж це мало місце після 1 доби тверднення. Їх приріст не такий великий як у складу з добавкою скловидного кремнезему. Значні втрати маси у цементу з аморфним кремнеземом, однак перегин, що характеризує дегідратацію портландиту менше виражений, ніж на кривій матеріалу з добавкою скловидного кремнезему.

Загальний вигляд рентгенограм цементів, що тверділи протягом 3 діб дуже подібний до розглянутих вище після 1 доби тверднення (рис.3.7).

Зниження інтенсивності всіх основних максимумів клінкерних мінералів свідчить про продовження процесів гідролізу і гідратації. Менша інтенсивність відповідних рефлексів вихідних безводних фаз на

рентгенограмах складів з аморфним кремнеземом, ніж на кривих з добавками кристалічного та скловидного кремнезему свідчить про високу швидкість зв'язування гідроксиду кальцію аморфним кремнеземом, що каталізує процес гідролізу клінкерних мінералів. Про високу швидкість взаємодії свідчить також найменша інтенсивність ліній портландиту на рентгенограмі цього складу і практично повна відсутність гало, характерного для аморфного кремнезему, що достатньо добре проглядалося на рентгенограмі того ж складу після тверднення протягом 3 діб.

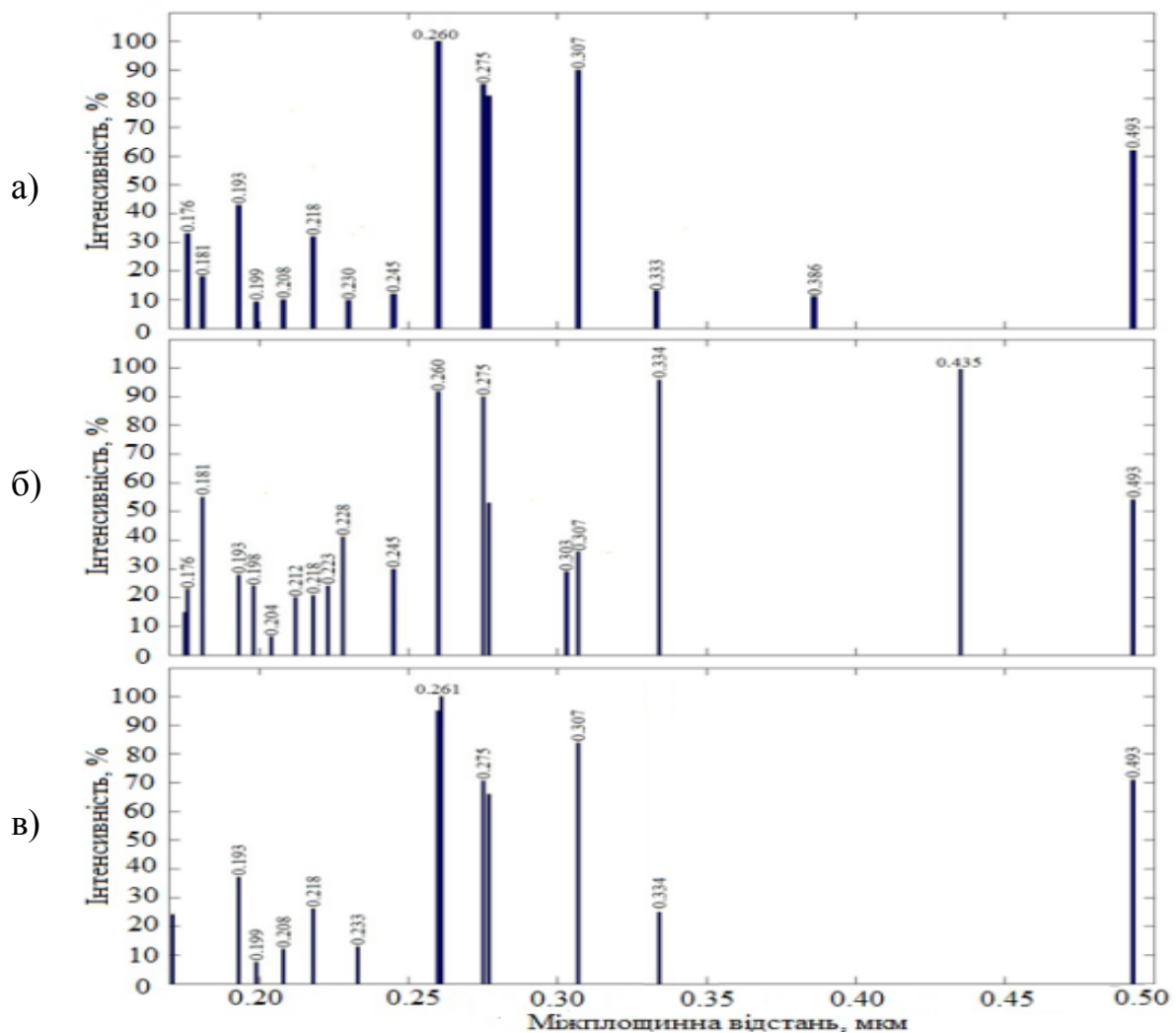


Рисунок 3.7 – Дифрактограми цементів, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 3 доби



Результати дериватографічного аналізу цементів, що тверділи 28 діб в нормальних умовах, свідчать про те, що в камені на основі в'язучого з добавкою скловидного кремнезему (рис.3.8) інтенсифікувався процес формування гідросилікатів кальцію, істотно збільшилася втрата маси. Це може бути наслідком підвищення активності скловидної складової під дією гідроксиду кальцію. Перебудова гідросилікатної фази, можливо, супроводжується її поділом по складу (основності). Істотне збільшення сумарного значення в.п.п. свідчить, про високу швидкість гідратації. Вміст  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , судячи із втрати маси, незначно зменшився. Загалом цей процес, зміщений в бік більш високих температур при нагріванні і свідчить, що на 28 добу тверднення в цементному камені присутні не тільки гідросилікати кальцію, але і гіроалюмінати кальцію.

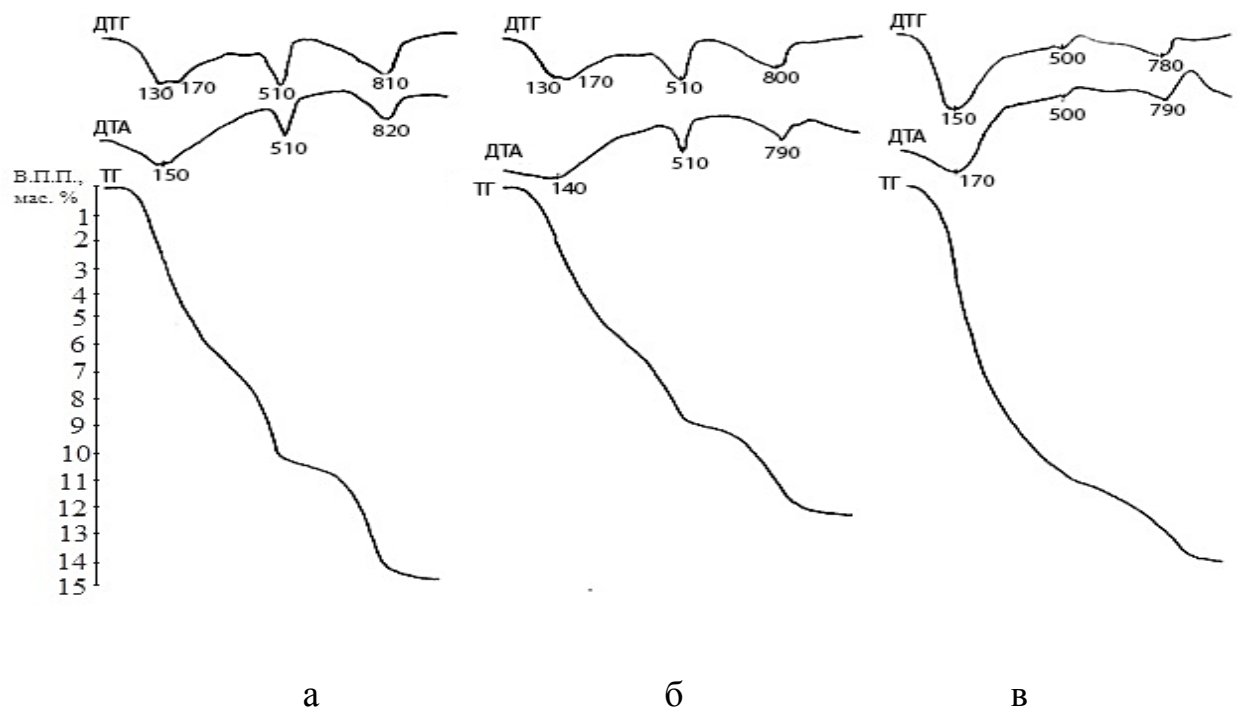


Рисунок 3.8 – Термограми та дериватограми модельних систем, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 28 діб

Криві ДТА й ДТГ системи, що містить кристалічний кремнезем характеризуються меншим числом ефектів. Відсутність поліморфного перетворення кварцу може бути пов'язане з повним поглинанням його ендотермічним ефектом дегідратації з максимумом при 510 °С.

Ідентичність процесів, що відбуваються, добре простежується й по кривих втрати маси, хід яких практично однаковий. Аналіз наявних даних свідчить про практично повну відсутність хімічної взаємодії між цементною складовою і кристалічним кремнеземом.

Вид дериватограми складу з добавкою аморфного кремнезему істотно відрізняється від описаних вище кривих для зразків із скловидним і кристалічним кремнеземом. Так само присутній інтенсивний ендотермічний ефект у низькотемпературній області, однак він став не таким пологим, що може свідчити про розпочаток процесу кристалізації гідратних фаз.

Збільшилася і втрата маси в цьому інтервалі температур з 9 до порядку 12 мас.%, отже, процес формування низькоосновних гелевидних гідросилікатів кальцію в системі триває. Про це свідчить і деяке зниження інтенсивності ендотермічного ефекту дегідратації гідроксиду кальцію: імовірно, формування гідросилікатів кальцію відбувається з більшою швидкістю, чим виділення портландиту при гідролізі клінкерних фаз. Перевага тоберморитової фази і знижений вміст портландиту відбиваються на характері кривої ТГ (рис.3.6; для порівняння криві цементу з кристалічним кремнеземом): практично не проглядається ділянка дегідратації  $\text{Ca(OH)}_2$ , яка добре видна на кривих ТГ інших зразків.

Аналіз рентгенограм зразків (рис.3.9), що тверділи 28 доби показав наступне. На рентгенограмі складу з кристалічним кремнеземом (рис.3.9, б) інтенсивність рефлексів портландиту в області більших кутів стала менше, що добре погоджується з висловленим вище припущенням про

активне протікання процесу зв'язування вапна в гідросилікати кальцію. Слід зазначити, що, незалежно від часу твердіння систем з добавкою кристалічного кремнезему, практично незмінною залишається інтенсивність рефлексів кварцевої складової (див.рис.3.5 і 3.7.), що є додатковим підтвердженням вкрай низької хімічної активності кристалічного кремнезему, який практично не приймає участі у процесі синтезу новоутворень.

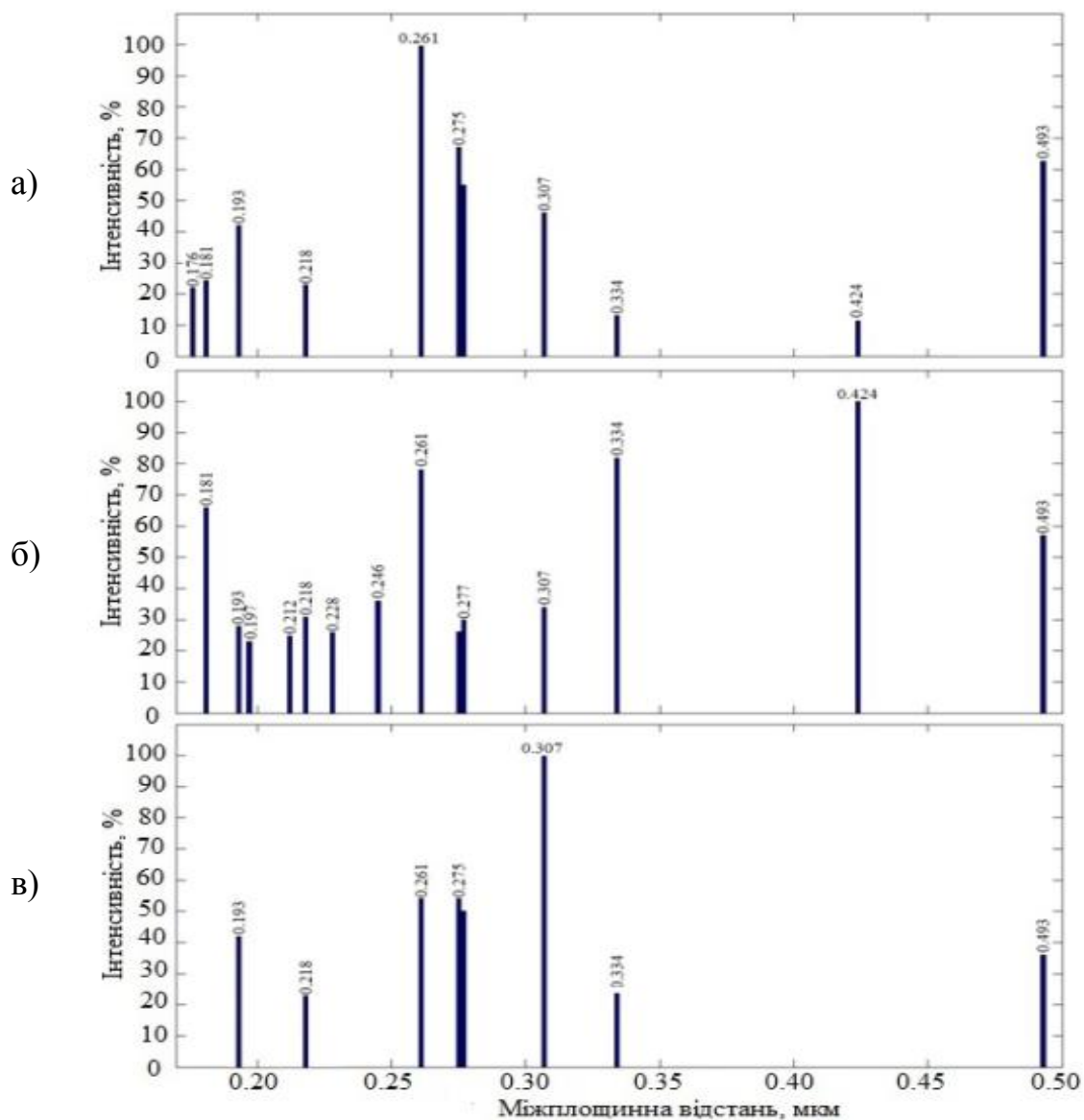


Рисунок 3.9 – Дифрактограми цементів, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем (в), гідратованих 28 діб

На рентгенограмі цементів з добавкою скловидного кремнезему інтенсивність піків основних клінкерних мінералів менша, ніж при додаванні кристалічного кремнезему, що свідчить про більшу його активність.

Принципово відмінною від описаних є характер рентгенограми цементу, що містить добавку аморфного кремнезему (рис.3.9, в). Структура стає ще більше аморфізованою, мінімальна інтенсивність рефлексів клінкерних мінералів свідчить про практично повний гідроліз безводних фаз (це добре погоджується з даними ДТА про зменшення вмісту гідроксиду кальцію). Однак відсутні і виражені дифракційні максимуми кристалічних новоутворень. Це однозначно свідчить про переважне формування гідратів у вигляді рентгеноаморфних продуктів і добре погоджується з результатами визначення характеристик міцності цементного каменю. А саме, при введенні добавки аморфного кремнезему, спостерігається різке падіння міцності цементного каменю.

### **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3**

1. Введення добавок кристалічного кремнезему практично не впливає на нормальну густоту цементного тіста (зростання з 25,0 до 26,0 мас.% при збільшенні вмісту з 10 до 90 мас.%), але монотонно подовжує строки тужавіння, що пов'язано з скороченням вмісту клінкеру в складі в'язучого.

Введення добавок скловидного призводить до монотонного збільшення водопотреби цементного тіста (з 26,5 до 39,5%) , а при введенні аморфного кремнезему – практично вдвічі збільшується водопотреба у зв'язку з високою поглинаючою здатністю самої добавки, яку отримують висушуванням гелю кремнекислоти. Цим пояснюється і скорочення строків тужавіння цементів з цією добавкою: формування гелю кремнекислоти при

зв'язуванні води аморфним кремнеземом знижує рухомість цементного тіста.

2. Встановлений різний вплив добавок кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему на характеристики міцності цементного каменю: в усі вивчені строки твердіння міцність зразків з аморфним кремнеземом виявляється значно меншою, ніж з добавкою кристалічного і скловидного кремнезему, особливо в ранні строки тверднення (наприклад, при вмісті 10 мас.% добавок, відповідно на 46,0 і 20,5 % після першої доби тверднення, 22,9 і 13,8 % після 3 діб, 3,4 і 5,6 % після 28 діб). Але зі збільшенням дозування добавок різниця в показниках міцності збільшується. Це може бути пов'язане, по-перше, з механічним зміцненням системи при введенні твердих часток кварцового піску, по-друге, з поглинанням води аморфним кремнеземом і відповідним зниженням швидкості гідратації цементу і, по-третє, з різною хімічною активністю добавок, що змінює фазовий склад новоутворень.

3. Вивчення фізико-хімічних процесів, які проходять при гідратації, методами рентгенофазового та дериватографічного аналізів проводилося на малих зразках з цементного тіста. Вихідні цементи містили 50 мас.% добавки і тверділи в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб. Кристалічний кремнезем практично не впливає на хімізм процесів гідратації (дериватографія), помітна взаємодія кварцевих зерен з продуктами гідратації не спостерігається (РФА). Скловидний кремнезем приймає участь в реакціях мінералоутворення гідросилікатів кальцію, особливо в більш пізній період. Аморфний кремнезем активно взаємодіє з продуктами гідратації цементного каменю (дериватографія, РФА), при цьому переважно формуються гелевидні низькоосновні гідросилікати кальцію, які не надають міцності цементному каменю в межах вивчених строків твердіння.

4. Таким чином, в ранні строки тверднення найбільший вплив на міцність цементів має кристалічний кремнезем, у більш пізній – скловидний. З отриманих даних можна зробити висновок, що доцільнішим у виробництві композиційних цементів є використання добавок, які містять в своїй структурі кремнезем переважно в скловидному і кристалічному стані.

## **РОЗДІЛ 4**

### **ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ З КРЕМНЕЗЕМВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ**

Однією з задач роботи є проведення порівняльного аналізу впливу активних мінеральних добавок з різною кристалічною будовою на фізико-механічні властивості цементів.

Результати досліджень властивостей цементів з активними мінеральними добавками розглядалися у порівнянні між собою та модельними системами в залежності від кристалічної будови матеріалів.

Вивчалися: нормальна густина, строки тужавлення і міцність цементів з різним вмістом вибраних добавок. Фізико-механічні властивості цементів проводилися в малих зразках розміром 20х20х20 мм у віці 1, 3 і 28 діб. Вміст добавок в цементах складав від 10 до 50 мас.% через кожні 10 мас.%.

Результати, отримані в даному розділі, опубліковані в наступних наукових працях [138 – 141].

#### **4.1 Добавки з гідратним (аморфним) кремнеземом**

Велике значення при використанні цементів мають такі показники, як нормальна густина цементного тіста, так і його строки тужавлення. Крім того, високі значення водопотреби цементів для досягнення необхідної рухливості розчинів або бетонів, найчастіше, призводять до зниження міцності виробів за рахунок утворення більш поруватої структури цементного каменю в процесі випаровування, в процесі тверднення, з виробів надлишкової води. Тому важливим є вивчення впливу добавок на нормальну густину цементного тіста і його строки тужавлення в залежності від вмісту добавок.

Було вивчено вплив добавок опоки та трепелу на нормальну густоту та строки тужавлення (табл.4.1). Отримані результати дозволили встановити наступне.

Таблиця 4.1 – Нормальна густота і строки тужавлення цементів з добавками опоки та трепелу

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Опока	10	31,2	0 – 54	1 – 32
	20	34,2	0 – 49	1 – 17
	30	37,5	0 – 47	1 – 27
	40	40,8	0 – 47	1 – 20
	50	46,8	0 – 54	1 – 40
Трепел	10	30,0	0 – 45	1 – 55
	20	35,0	0 – 50	1 – 25
	30	38,2	1 – 05	1 – 55
	40	40,4	1 – 15	2 – 10
	50	47,4	1 – 25	2 – 20

Характер впливу добавок опоки і трепелу на нормальну густину цементного тіста аналогічний впливу аморфного кремнезему на даний показник. Відбувається поступове збільшення значень нормальної густини від 5,4 % при введенні 10 мас. % добавки опоки до 58,1 % при введенні 50 мас. % добавки. При введенні добавки трепелу цей показник коливається відповідно від 1,3 до 60,8 %. Загалом можна стверджувати, що вплив досліджуваних добавок на нормальну густину цементного тіста носить практично ідентичний характер [138].



Строки тужавлення при введенні добавки опоки і трепелу в цемент змінюються дещо по різному. Початок тужавлення при збільшенні їх концентрацій поступово подовжується. Але, якщо при введенні добавки трепелу цей процес відбувається монотонно, то при введенні опоки – такої поступовості не відмічається. Закінчення процесу тужавлення при введенні цих добавок принципово відрізняється. Так, у випадку опоки, відбувається скорочення термінів тужавлення при концентраціях до 40 мас.%, а потім подовження. Подовження строків тужавлення при застосуванні трепелу відбувається монотонно із збільшенням його вмісту [138].

Вивчення впливу вмісту добавок на фізико-механічні властивості цементів у віці 1 доби свідчить, що кращі результати мають зразки з добавкою трепелу при концентраціях до 20 мас.% (з максимумом при вмісті 10 мас.% трепелу). При подальшому збільшенні вмісту добавок в цементах міцність цементів з опокою стає вищою (рис.4.1) [138-140].

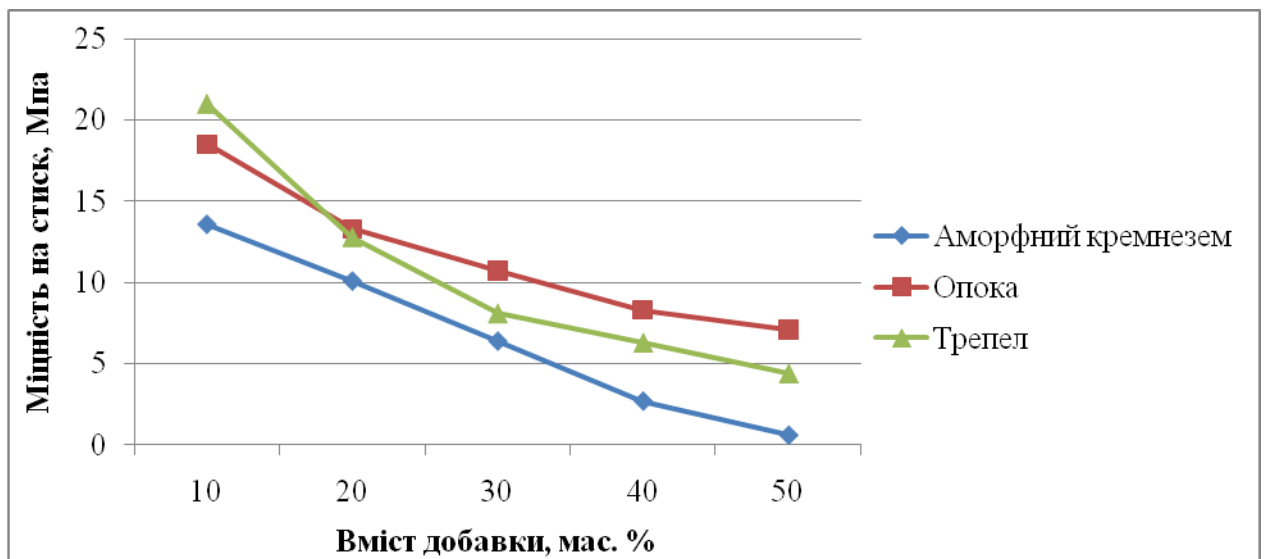


Рисунок 4.1 – Вплив добавок з аморфним кремнеземом на міцність цементів у віці 1 доби

Слід зазначити, що в'яжучі з аморфним кремнеземом після 1 доби тверднення мають міцність меншу ніж з добавками опоки та трепелу.

Після 3-х діб тверднення міцність цементів з добавкою опоки, в усьому вивченому діапазоні концентрацій вища ніж з трепелом і аморфним кремнеземом (рис.4.2). Слід зазначити, що при вмісті обох добавок при концентраціях більше 20 мас.% відбувається досить різкий спад показників міцності цементів.

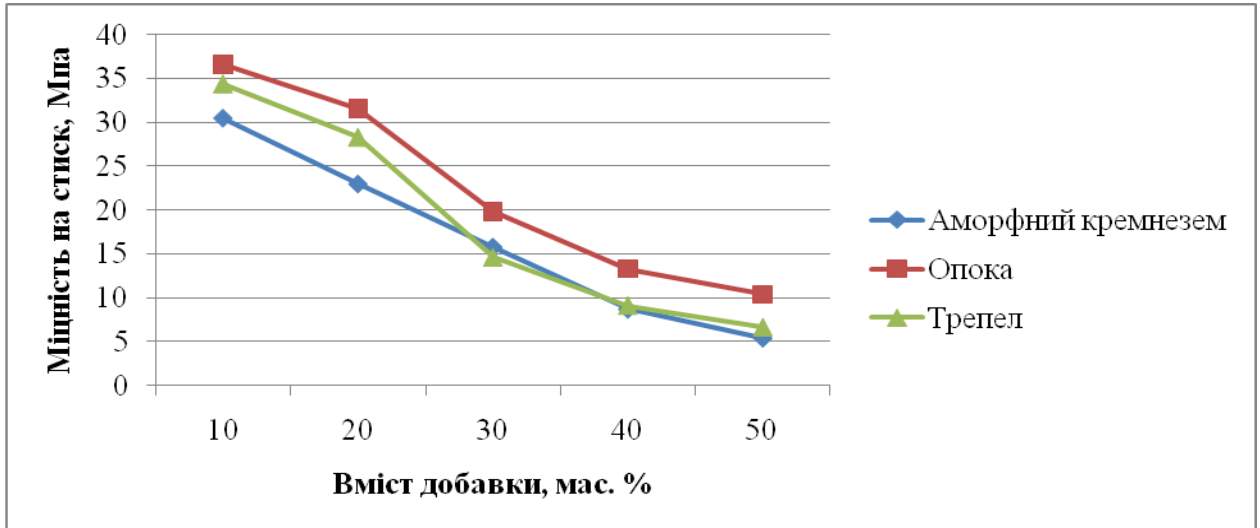


Рисунок 4.2 – Вплив добавок з аморфним кремнеземом на міцність цементів у віці 3 доби

Після 28 діб тверднення характер залежності міцності від концентрації добавок дещо змінився (рис.4.3).

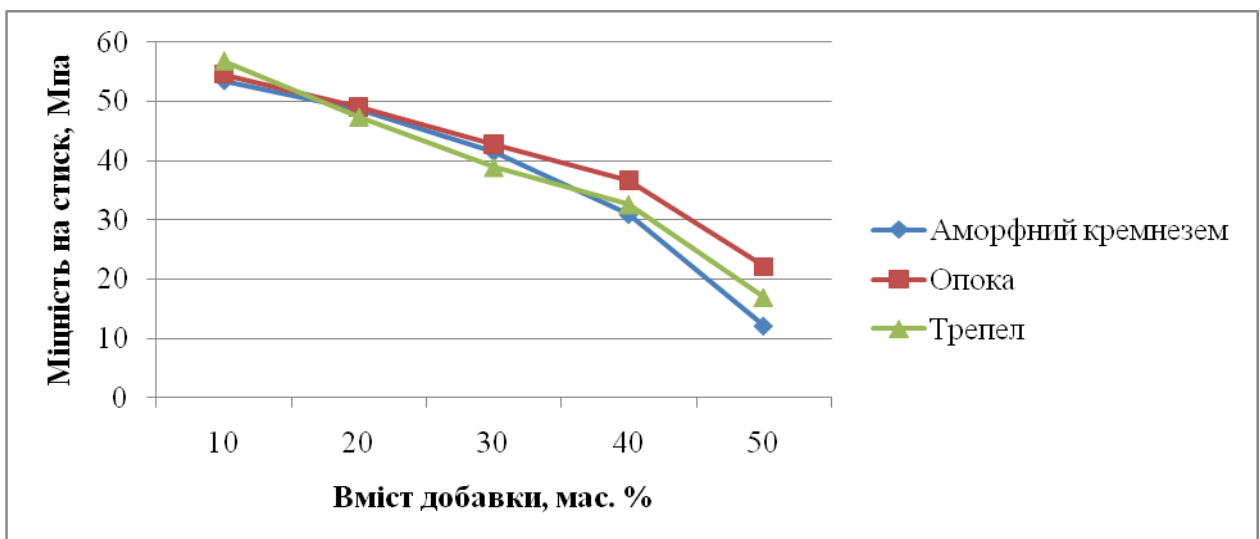


Рисунок 4.3 – Вплив добавок з аморфним кремнеземом на міцність цементів у віці 28 діб

Відмічається різке зниження показників міцності цементів з усіма добавками при їх концентрації більше 40 мас. %.

Слід зазначити той факт, що основні фізико-механічні характеристики (нормальна густота, строки тужавлення, міцність) цементів з добавками аморфного кремнезему, опоки і трепелу мають однаковий характер [138].

Гідrataція цементів з добавками, які містять в своєму складі кремнезем в аморфному стані, в ранні строки тверднення супроводжується поступовим збільшенням значень рН (рис.4.4) [141].

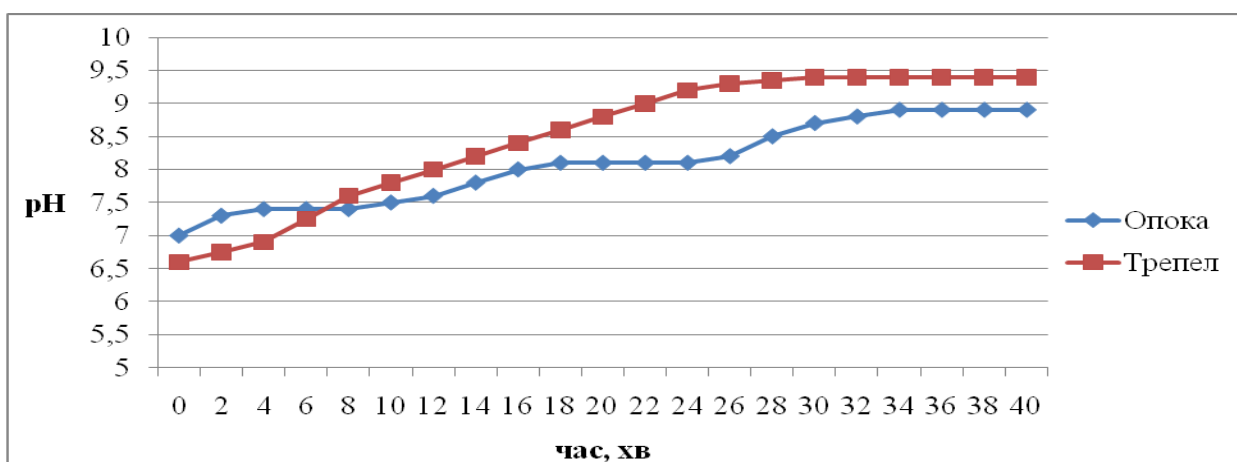


Рисунок 4.4 – Кінетика зміни рН водних дисперсій з добавками опоки і трепелу

Особливо швидко цей процес протікає з добавкою трепелу. Але, в цілому, для обох добавок зв'язування їх силікатної складової оксидом кальцію відбувається приблизно однаково. Проте, в розчині з опокою відмічається пологі ділянки кривих поглинання складових добавки оксидом кальцію. Це може свідчити про наявність різних форм кремнеземистих складових з різною активністю по відношенні до оксиду кальцію, для активації яких потрібна певна концентрація ОН-іонів. Цікаво, що найменшою міцністю характеризуються саме в'язучі з добавкою трепелу.

Загалом можна зробити висновок, що використання активних мінеральних добавок з вмістом кремнезему переважно в аморфному стані при виробництві композиційних цементів не є доцільним. Якщо основними

негативними властивостями композиційних цементів є повільний набір міцності в ранні строки тверднення, то використання добавок з вмістом кремнезему переважно в аморфному стані може призводити до ще більшого погіршення цього показника [138, 141].

#### 4.2 Добавки із скловидною складовою

До таких добавок можна віднести золу-винесення, яка складається переважно з алюмосилікатного скла і незначної кількості сполук заліза. Нормальна густина цементного тіста з добавкою золи-винесення носить неоднозначний характер (табл.4.2).

Таблиця 4.2 – Нормальна густина і строки тужавлення цементів з добавкою золи-винесення

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Зола-винесення	10	27,6	0 – 48	1 – 08
	20	28,2	0 - 31	1 – 10
	30	28,2	0 – 24	1 – 15
	40	28,2	0 – 41	1 – 21
	50	30,6	0 – 59	1 – 30

Так, при введенні 10 мас.% добавки відбувається деяке зниження водопотреби (на 6,8 %). В діапазоні 20 – 40 мас.% добавки це зниження дещо менше і складає 4,7 %, а при введенні 50 мас.% добавки нормальна густина цементного тіста навіть перевищує значення контрольного зразка на 3,4 %.

Такі ж зміни відбуваються і з строками тужавлення. В діапазоні концентрацій добавки 20 – 30 мас.% відмічається скорочення, а потім поступове подовження строків тужавлення [138, 141].

Після 1 доби тверднення цементів з добавкою золи-виношення швидко втрачають міцність при збільшенні вмісту добавки (рис.4.5). Введення 50 мас.% золи-виношення призводить, у порівнянні з 10 мас.% добавки, до зниження міцності цементів практично в 4 рази [138].

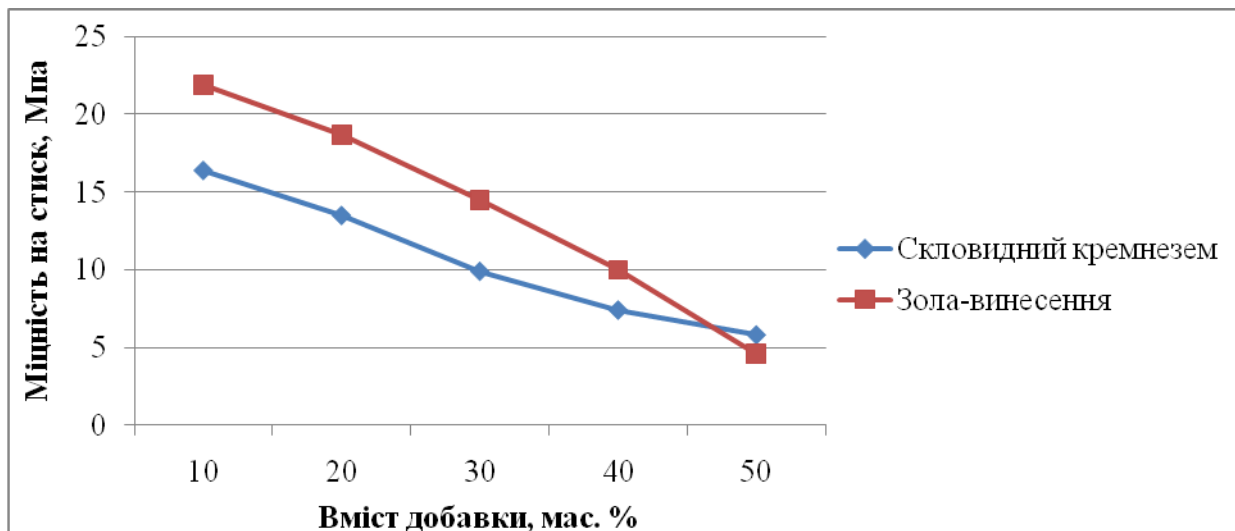


Рисунок 4.5 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 1 доби

Після 3-х діб тверднення характер кривих залежності міцності цементів від вмісту добавок залишається аналогічним попередньому (рис.4.6).

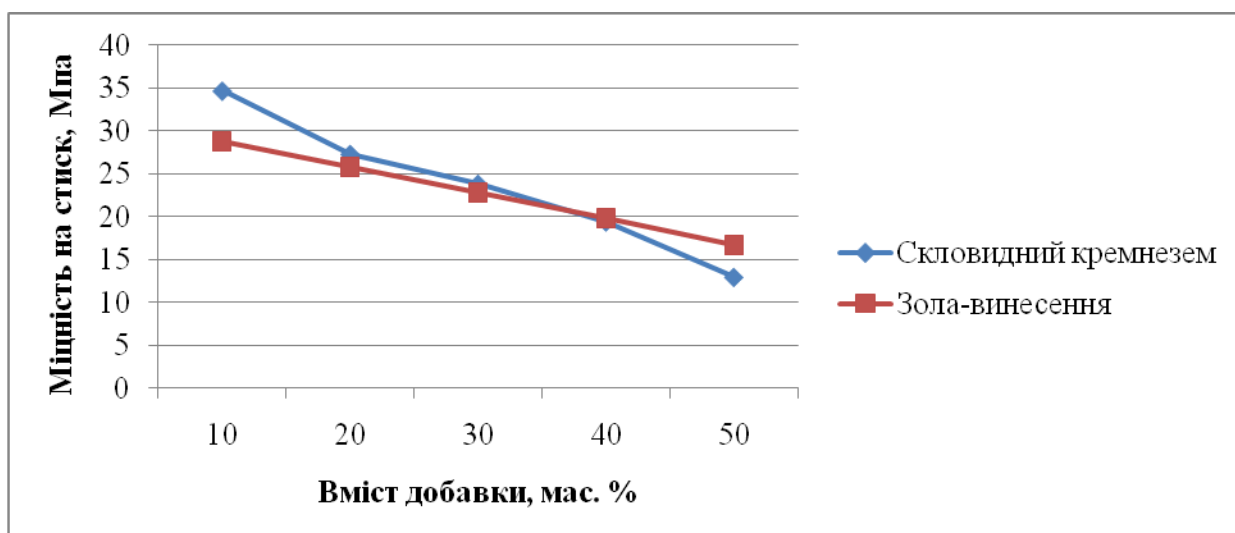


Рисунок 4.6 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 3 доби

Як і після 1 доби тверднення: із збільшенням вмісту добавок міцність знижується. Так, наприклад, при порівнянні цього показника у цементів з 10 мас.% золи-винесення з цементом з 50 мас.% добавки зниження міцності складає майже 55 %. Але це падіння міцності дещо менше, ніж після 1 доби тверднення зразків, яке складало практично 83 %.

Після 28 діб тверднення також відмічається монотонне зниження міцності цементів із збільшенням вмісту добавок, але у порівнянні, при вмісті останніх 10 і 50 мас.% воно складає тільки 21 % (рис.4.7) [138].

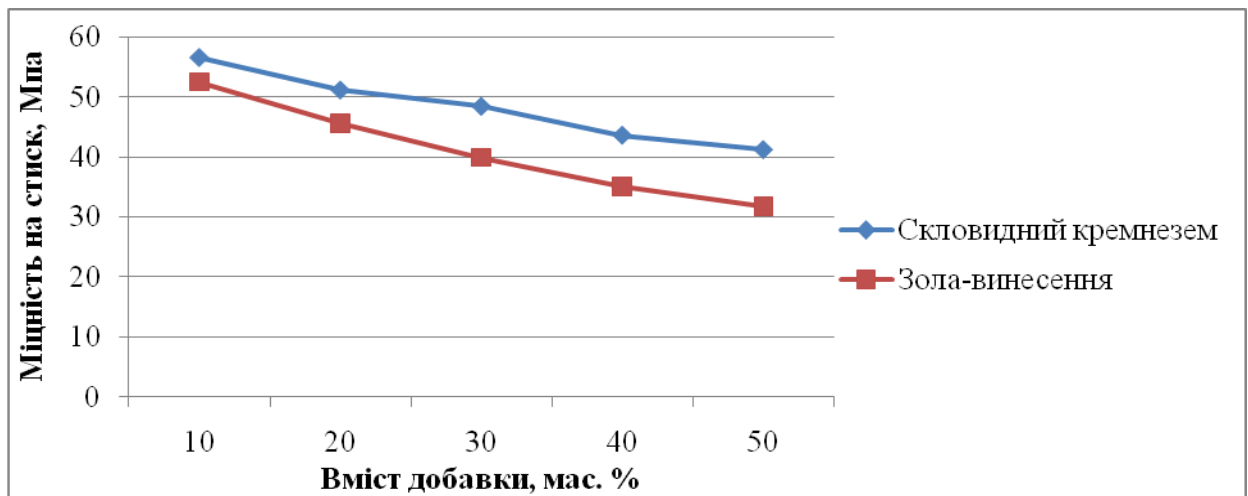


Рисунок 4.7 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 28 діб

Це може бути свідченням того, що із збільшенням часу проходження процесу гідратації цементів відбувається поступове перетворення гелевидних новоутворень в кристалічну фазу, що і призводить до менших втрат міцності цементів.

Слід зазначити, що характер кривих міцності цементів з добавками скловидного кремнезему і золи – винесення мають схожий вид. Вища міцність в'язучих з добавкою золи-винесення може пояснюватися наявністю в її складі лужних оксидів, які інтенсифікують процес гідратації клінкерних мінералів та незначної кількості кристалічних утворень, що відіграють роль мікронаповнювачів.

Вивчення процесу зв'язування оксиду кальцію добавкою золи-винесення свідчить про досить швидке протікання цієї реакції (рис.4.8). Крива залежності рН розчину з добавкою золи-винесення носить характер, який свідчить, що взаємодія цього матеріалу з гідроксидом кальцію починається відразу, що і призводить до утворення великої кількості гелевидної фази [141].

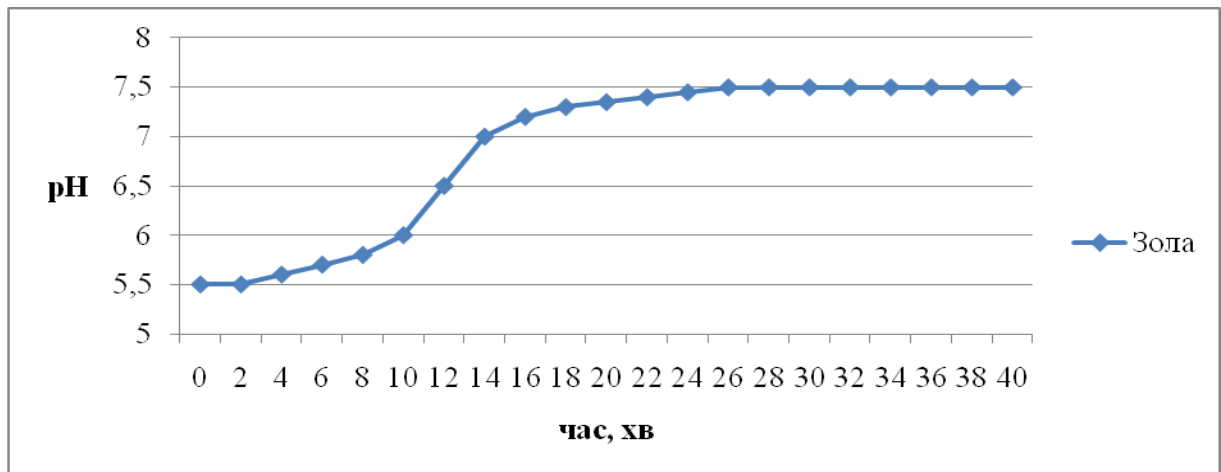


Рисунок 4.8 – Кінетика зміни рН розчинів з добавкою золи-винесення

В цілому, добавки в яких міститься кремнезем переважно в скловидному стані більше підходять до використання при виробництві композиційних цементів у порівнянні з добавками де він знаходиться в аморфному стані [138, 141].

#### **4.3 Добавки із змішанною (кристалічною і скловидною) структурою**

В якості добавок, які містять в своєму складі кристалічну і скловидну структуру вибрані гранульований доменний шлак (техногенний продукт) та базальт (вулканічна порода). Обидва матеріали характеризуються наявністю склофази та кристалічних мінералів. Відмінністю є присутність в гранульованому доменному шлаку мінералів, які мають гідралічну

активність на відміну від базальту, в якому кристалічна фаза представлена інертними мінералами.

Вивчення впливу добавок базальту та гранульованого доменного шлаку на нормальну густоту цементного тіста та строки тужавлення дозволяє зробити наступні висновки [138].

Слід зазначити, що обидві добавки мають однаковий вплив на нормальну густину цементного тіста: із збільшенням вмісту добавок в цементі цей показник практично не зазнає змін (табл.4.3). Аналогічно діють ці добавки і на строки тужавлення, а саме характерне поступове збільшення як початку, так і закінчення цього процесу.

Таблиця 4.3 – Нормальна густота і строки тужавлення цементів з добавками базальту та гранульованого доменного шлаку

Вид добавки	Вміст добавки, мас.%	НГ, мас.%	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Базальт	10	29,0	0 – 56	1 – 48
	20	28,5	0 – 50	1 – 54
	30	28,5	0 – 53	1 – 58
	40	28,0	1 – 09	2 – 10
	50	28,0	1 – 10	2 – 14
Доменний шлак	10	27,6	0 – 49	1 – 25
	20	27,6	0 – 58	1 – 27
	30	27,6	1 – 01	1 – 28
	40	27,6	1 – 05	1 – 30
	50	27,6	1 – 08	1 – 41

Можна відмітити, що вплив добавок на процес тужавлення не дуже значний. Відмічається подовження строків початку процесу на 3 – 14



хвилини для базальту та 9 – 19 хвилин для гранульованого доменного шлаку, а закінчення цього процесу, при збільшенні вмісту добавок, подовжується відповідно на 6 – 28 та 2 – 16 хвилин.

Після 1 доби тверднення найвища міцність, в усьому вивченому діапазоні введення добавок, у цементів з добавкою гранульованого доменного шлаку (рис.4.9) [138].

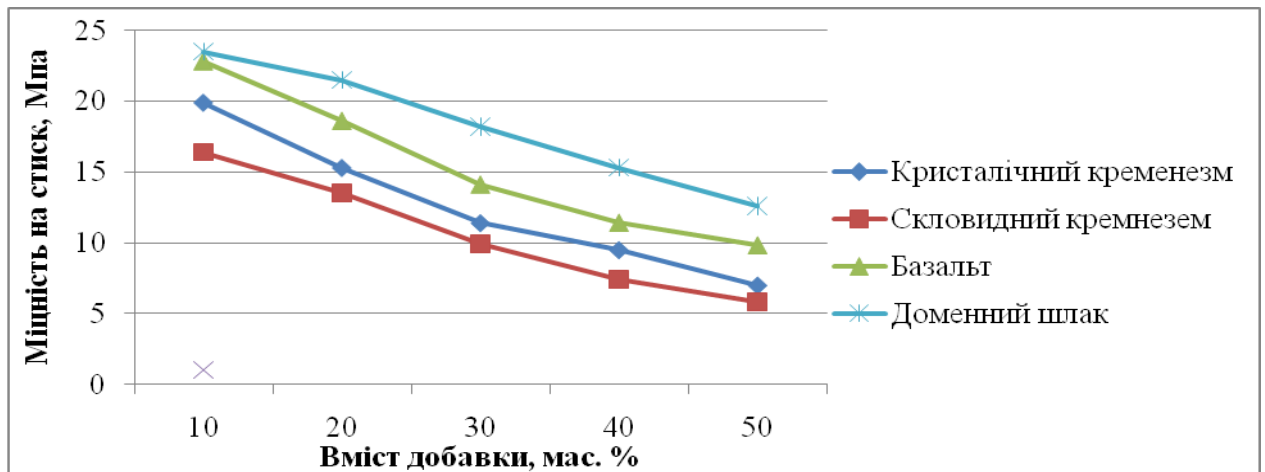


Рисунок 4.9 – Вплив добавок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 1 доби

Міцність цементів з базальтом відстає по цьому показнику на 7 – 23 % відповідно при введенні від 10 до 50 мас.% добавок. Скоріше за все це можна пояснити тим, що кристалічна фаза базальту не проявляє гідравлічні властивості на відміну від гранульованого доменного шлаку.

Слід зазначити, що цементи з добавкою кристалічного та скловидного кремнезему по міцності відстають по міцності від цементів з гранульованим доменним шлаком та базальтом.

Після 3-х діб тверднення характер впливу добавок на міцність цементів дещо змінюється (рис.4.10). Найбільшу міцність мають зразки цементів з добавкою базальту (до 30 мас.%) та кристалічного кремнезему (до 40 мас.%). Скоріше за все їх кристалічна складова відіграє роль мікронаповнювачів, що в умовах незавершеної кристалічної будови цементного каменю є

посилуючим елементом структури [138]. Найвищу міцність при введенні значної кількості добавок (30 – 50 мас.%) мають цементи з добавкою гранульованого доменного шлаку, що опосередковано підтверджує приведені пояснення.

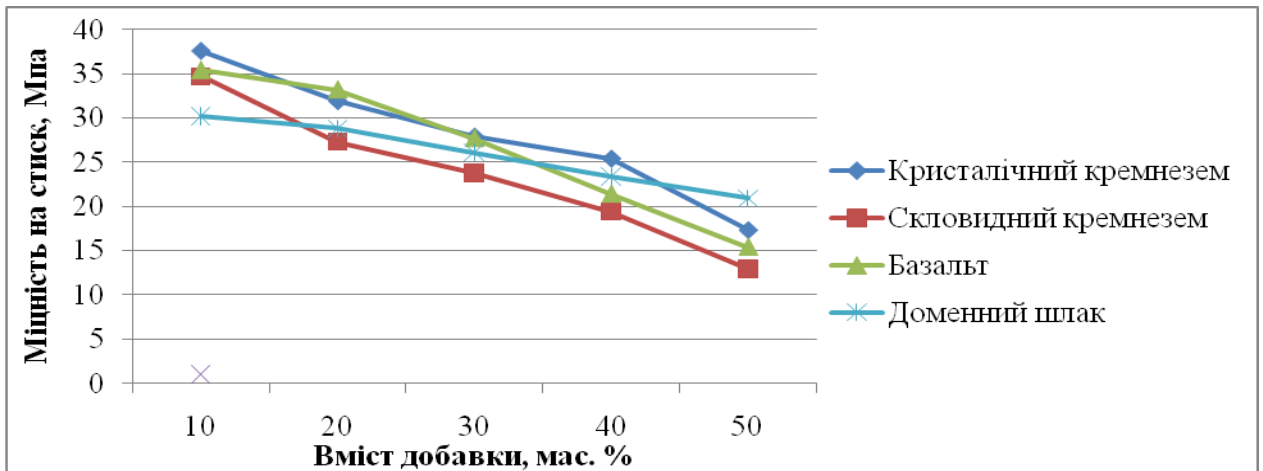


Рисунок 4.10 – Вплив добавок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 3 діб

Аналогічні результати були отримані при вивченні модельних систем, коли у віці 3-х діб добавки з кристалічним кремнеземом мали найвищу міцність.

При досягненні 28 доби тверднення міцність цементів з усіма добавками має практично однакові показники (рис.4.11).

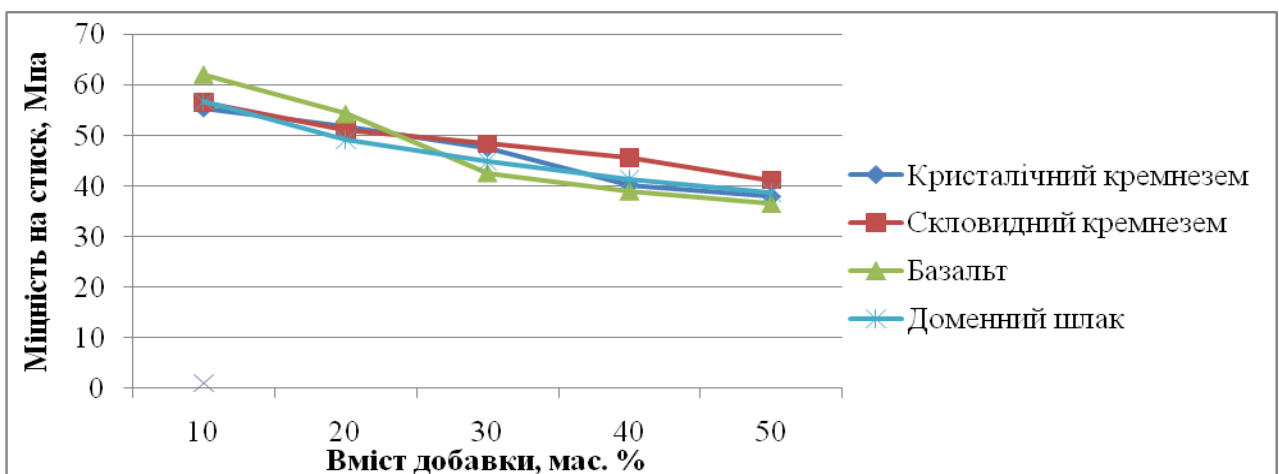


Рисунок 4.11 – Вплив добавок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 28 діб

Найвища вона при введенні 10 мас.% добавки для цементів з базальтом: на 8 % більшу ніж цементи з гранульованим доменним шлаком.

Подальше збільшення вмісту добавок знижує міцність цементів з базальтом і, в подальшому, вона найменша. Цікаво, що міцність цементів із скловидним кремнеземом при концентраціях більше 30 мас.% найвища. Цей факт підтверджує припущення, що при виробництві композиційних цементів доцільно використовувати добавки змішаної структури.

На кривій зміни значень рН водних дисперсій з базальтом чітко видно дві невеличкі полички, які можуть бути пояснені необхідністю утворення в розчині лужного середовища з певною концентрацією  $\text{OH}^-$  - іонів в ролі активаторів тверднення (рис.4.12) [141].

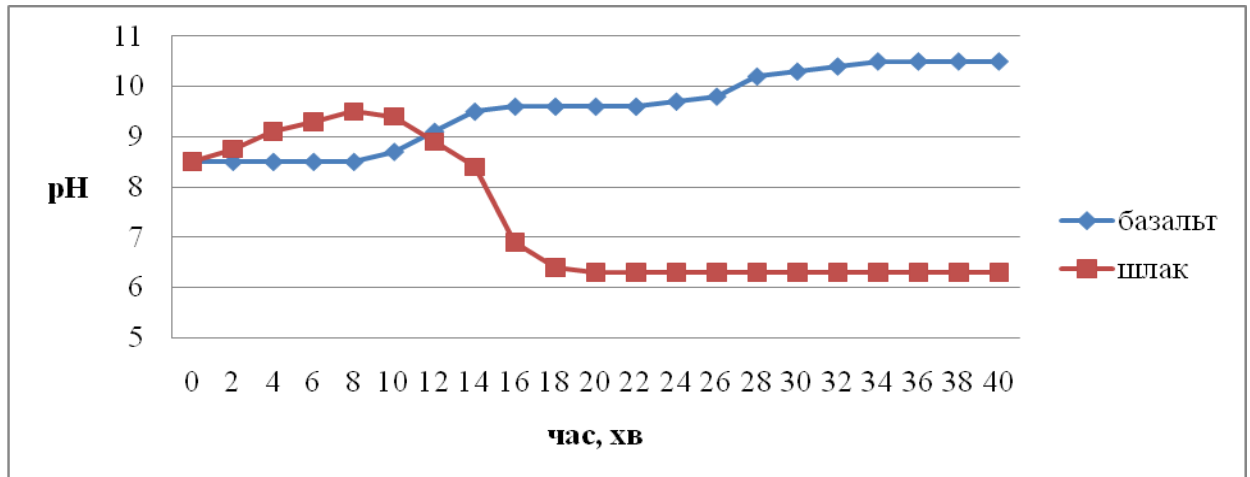


Рисунок 4.12 – Кінетика зміни рН розчинів з добавками базальту та гранульованого доменного шлаку

Дещо інший вигляд має крива зміни рН розчину цементу з гранульованим доменним шлаком. Після початку тверднення лужність розчину певний період зростає і досить суттєво. В нашому випадку (з урахуванням концентрації твердої фази в розчині) зниження лужності розчину, що свідчить про початок утворення гідратних сполук, починається тільки після 8 хвилини, а потім стрімко знижується. Крива залежності рН

розчину з добавкою золи-винесення носить характер, який свідчить, що взаємодія цього матеріалу з гідроксидом кальцію починається відразу.

#### 4.4 Добавки з аморфізованою структурою

До таких добавок можуть бути віднесені матеріали, які складаються переважно з глинистих мінералів і пройшли термічну обробку. При певних температурах така обробка призводить до змін в їх кристалічному стані і частковій аморфізації вихідних мінералів (силікатів і алюмінатів).

Вплив таких добавок на нормальну густоту і строки тужавлення цементів носить відмінний від попередніх характер: за рахунок збільшення питомої поверхні добавок відмічається збільшення значень нормальної густоти цементів (табл.4.4).

Таблиця 4.4 – Нормальна густота і строки тужавлення цементів з добавками метаксаоліну та відвальних порід вуглевидобування

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Метаксаолін	10	30,0	0 – 40	0 – 58
	20	31,8	0 – 30	0 – 55
	30	33,6	0 – 27	0 – 57
	40	36,6	0 – 22	0 – 46
	50	40,8	0 - 20	0 – 40
Відвальні породи	10	29,4	0 – 40	1 – 30
	20	30,6	0 – 50	1 – 25
	30	31,8	0 – 45	1 – 10
	40	32,4	0 – 35	0 – 55
	50	33,6	0 – 30	0 – 50

Слід зазначити, що введення обох добавок в цементі призводить до різного підвищення значень нормальної густини цементного тіста. Так, при введенні 50 мас.% добавок у порівнянні з цementsами з 10 мас.% добавок відбувається підвищення цих значень на 10,8 та 4,2 мас.%. Пояснити таку різницю можна різним мінералогічним складом добавок. Метакаолін представлений переважно алюмосилікатними мінералами, а відвальні породи переважно силікатними. Вміст оксиду алюмінію в метакаоліні складає 39,8 мас.%, у відвальних породах – 22,7 мас.%.

Вплив на строки тужавлення цементів у обох добавок приблизно однаковий: відбувається їх поступове скорочення як початку, так і закінчення процесів.

Якщо порівнювати вплив добавок, які пройшли попередню термообробку, на показники міцності цементів, то слід зазначити, що після 1 доби тверднення цементи з метакаоліном перевищують по міцності матеріали з добавкою термооброблених відвальних порід. Така тенденція зберігається в усьому вивченому діапазоні концентрацій добавок (рис.4.13).

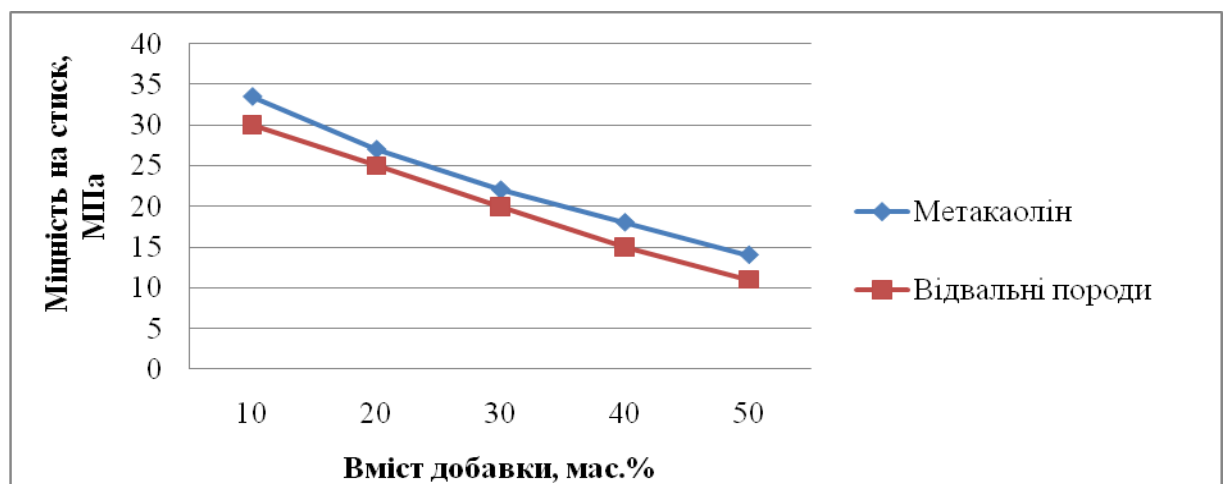


Рисунок 4.13 – Вплив термоактивованих добавок на міцність цементів у віці 1 доби

Слід зазначити, що із збільшенням вмісту добавок в цementsах різниця в міцності поступово збільшується. Так, при вмісті 10 мас.% добавок зразки з

добавкою метакаоліну перевищують зразки з добавкою відвальних порід на 12 %, то при вмісті 50 мас.% добавок вже на 26 %. Тенденція до зміни міцності в'язучого з термообробленими добавками після 3-х діб тверднення аналогічна, як і після 1 доби. В'язучі з добавкою метакаоліну мають вищу міцність, у порівнянні з добавкою термооброблених відвальних порід, але ця різниця по міцності дещо зменшується (8,5 – 20,5 %) (рис.4.14).

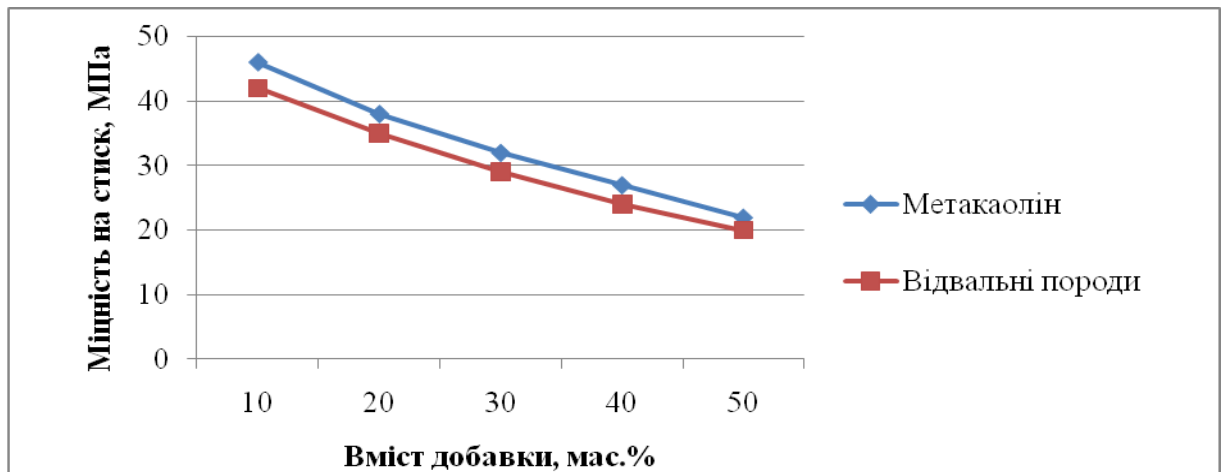


Рисунок 4.14 – Вплив термооброблених добавок на міцність цементів у віці 3 діб

У віці 28 діб значення міцності при введенні термооброблених добавок також зближається один до одного (рис.4.15), але зі збільшенням їх кількості різниця все-таки зростає.

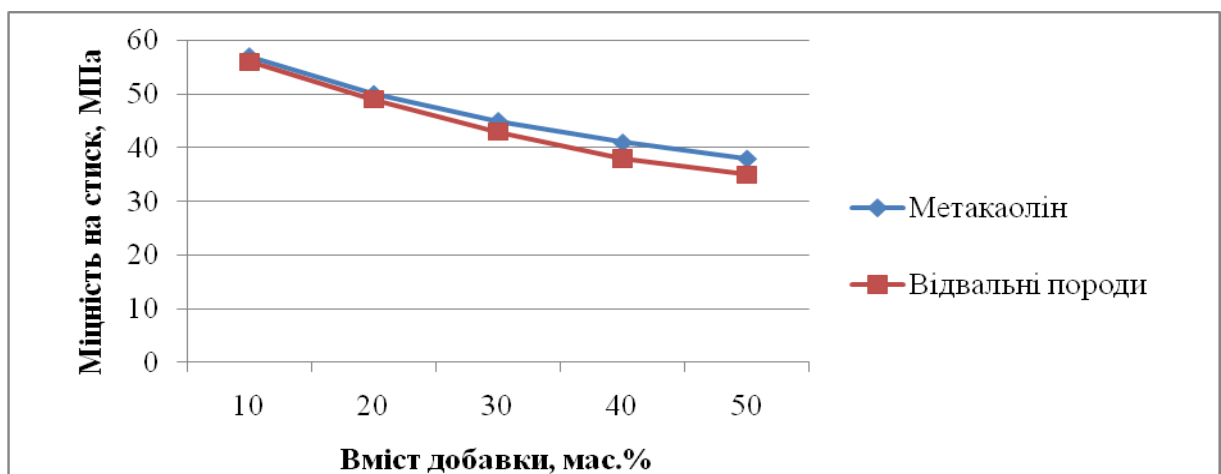


Рисунок 4.15 – Вплив термооброблених добавок на міцність цементів у віці 28 діб

Тим не менш, в усі строки тверднення цементу з метакаоліном міцніші у порівнянні з добавкою термооброблених відвальних порід. Так, у віці 1 доби це відставання складає, відповідно із зростанням вмісту добавок 8,6 – 46,5; 3 діб 9,2 – 21,6; 28 діб 0,9 – 10,2 %.

Введення частково аморфізованих матеріалів призводить до дещо різного впливу на рН розчинів (рис.4.16). Зміна лужності розчину з добавкою метакаоліну схожа на характер аналогічної кривої з гранульованим доменним шлаком. При початковому кислому середовищі відбувається збільшення лужності розчину, а потім його зниження. Скоріше за все на характер кривої накладається декілька процесів: можна допустити, що частина метакаоліну починає реагувати відразу, а частина – пізніше. Взаємодія мінералів термооброблених відвальних порід вуглевидобування з оксидом кальцію відбувається досить швидко. Можливо цим пояснюється позитивний вплив цієї добавки на показники міцності в ранні строки тверднення [141].

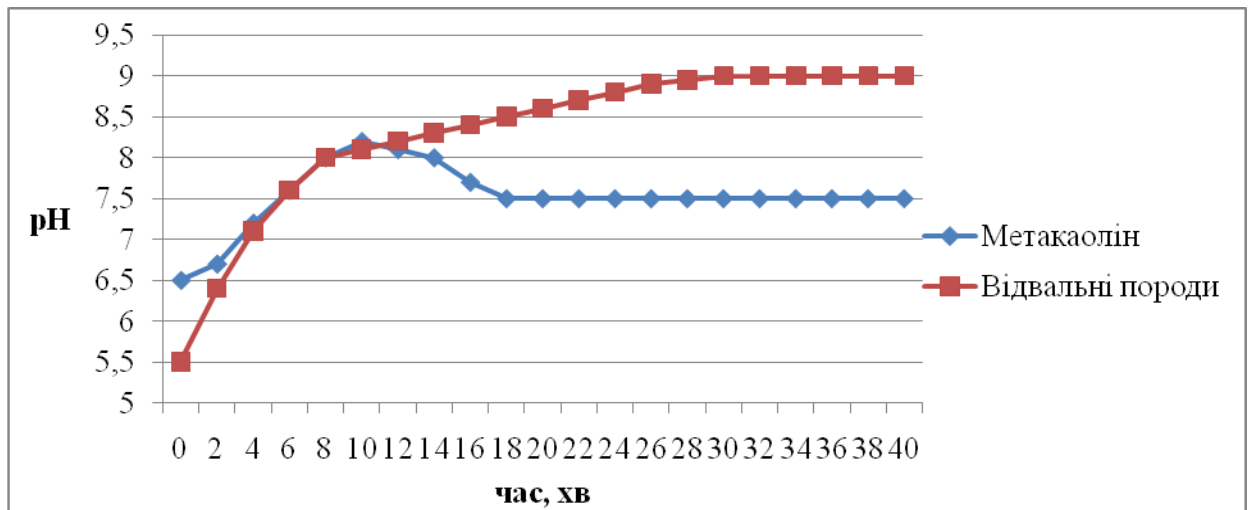


Рисунок 4.16 – Кінетика зміни рН розчинів з термообробленими матеріалами

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що використання частково аморфізованих кремнеземвмісних матеріалів найбільш доцільно при виробництві композиційних цементів.

#### 4.5 Порівняльний аналіз впливу добавок на міцність цементів

Якщо порівнювати вплив вмісту різних добавок на фізико-механічні характеристики цементів, то можна зробити висновок, що в усьому вивченному діапазоні найбільшу міцність мають в'язучі з добавкою метаксаоліну (рис.4.17). Пояснити це можна наявністю в метаксаоліні аморфізованого оксиду алюмінію, який досить активно вступає в реакції гідратації в ранні строки тверднення. Термооброблені відвальні породи і гранульований доменний шлак займають наступне місце. Слід відмітити, що міцність цементів з добавкою відвальних порід при концентраціях до 30 мас.% переважає за цим показником матеріал з гранульованим доменним шлаком. В подальшому більша міцність досягається при введенні гранульованого доменного шлаку.

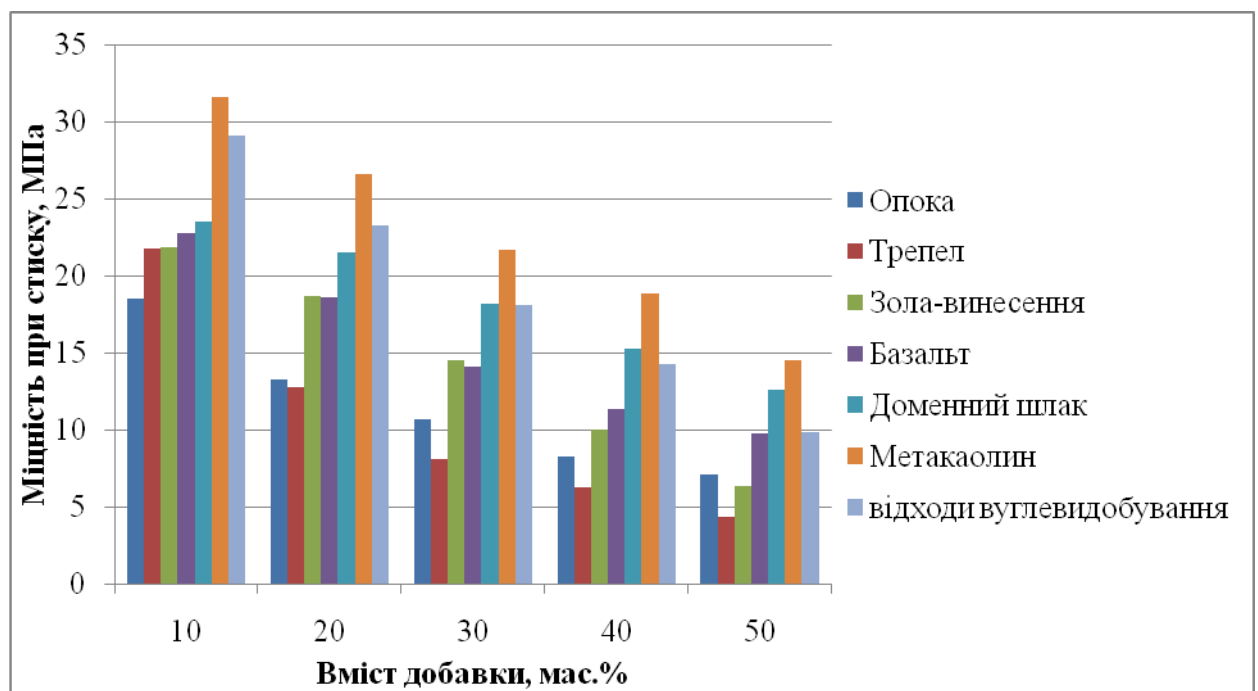


Рисунок 4.17 – Міцність цементів з різними добавками у віці 1 доби

Це дозволяє допустити доцільність одночасного використання гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних пород вуглевидобування при виробництві цементів.



Далі йдуть базальт і зола-винесення. При введенні більше 30 мас.% золи-винесення сприяє падінню міцності більше в порівнянні з добавками базальту.

Після 3-х діб тверднення найбільшу міцність мають цементи з добавкою метакіаоліну і відвальних порід (рис.4.18). Базальт, при концентраціях до 20 мас.%, забезпечує випереджаючий ріст міцності у порівнянні із гранульованим доменним шлаком, а потім починається монотонне відставання. Останній дає міцність нижчу ніж у всіх розглянутих вище при концентраціях до 40 мас.%, а потім відмічено зближення цих показників.

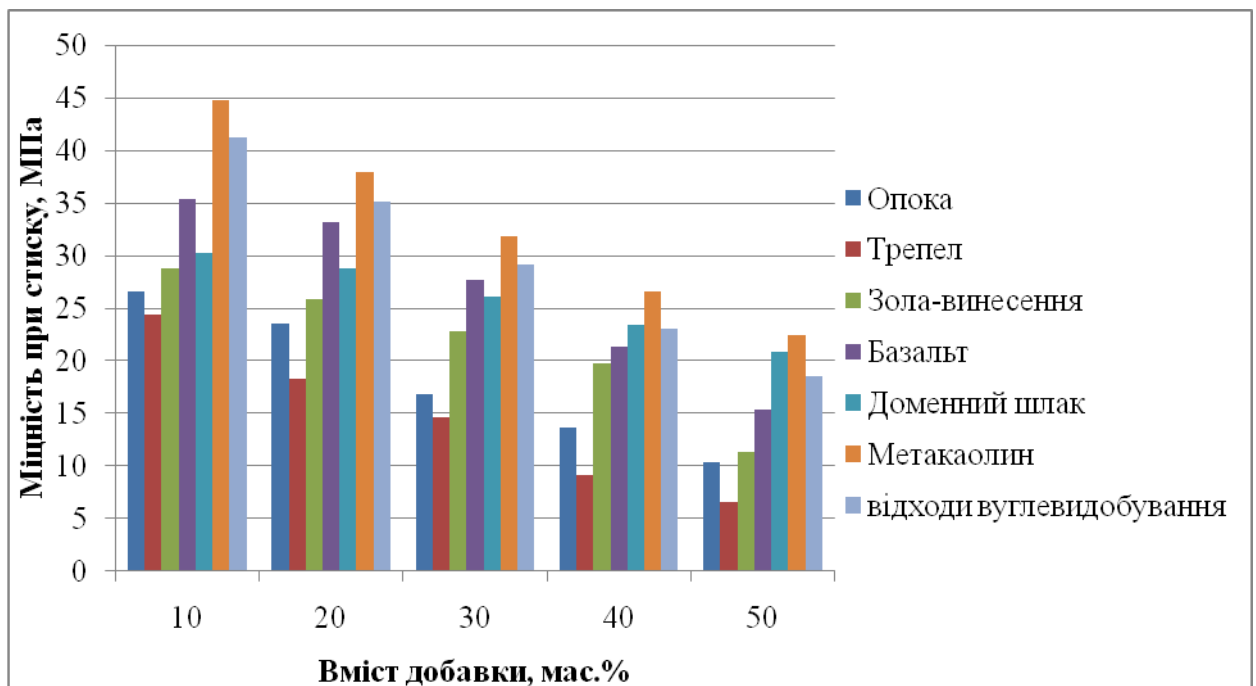


Рисунок 4.18 – Міцність цементів з різними добавками у віці 3 діб

На основі отриманих результатів, можна стверджувати, що у віці 28 діб в'яжучі з добавками метакіаоліну, базальту і гранульованого доменного шлаку по міцності знаходяться практично на одному рівні (рис.4.19). Значне зростання її при введенні базальту у порівнянні з метакіаоліном і гранульованим доменним шлаком при вмісті до 30 мас.% може пояснюватися зміцненням цементного каменю за рахунок наявності інертної

кристалічної складової в базальті. Вона відіграє роль мікронаповнювача в цементі, як це мало місце при вивченні процесів гідратації модельних систем, а саме кварцевого піску. Друга група матеріалів, яка по міцності знаходиться близько до попередньої – це в'язучі з термообробленими відвальними породами вуглевидобування і золю-винесення. Всі інші добавки, особливо при вмісті більше 20 мас.%, по значенням відстають від вищенаведених матеріалів.

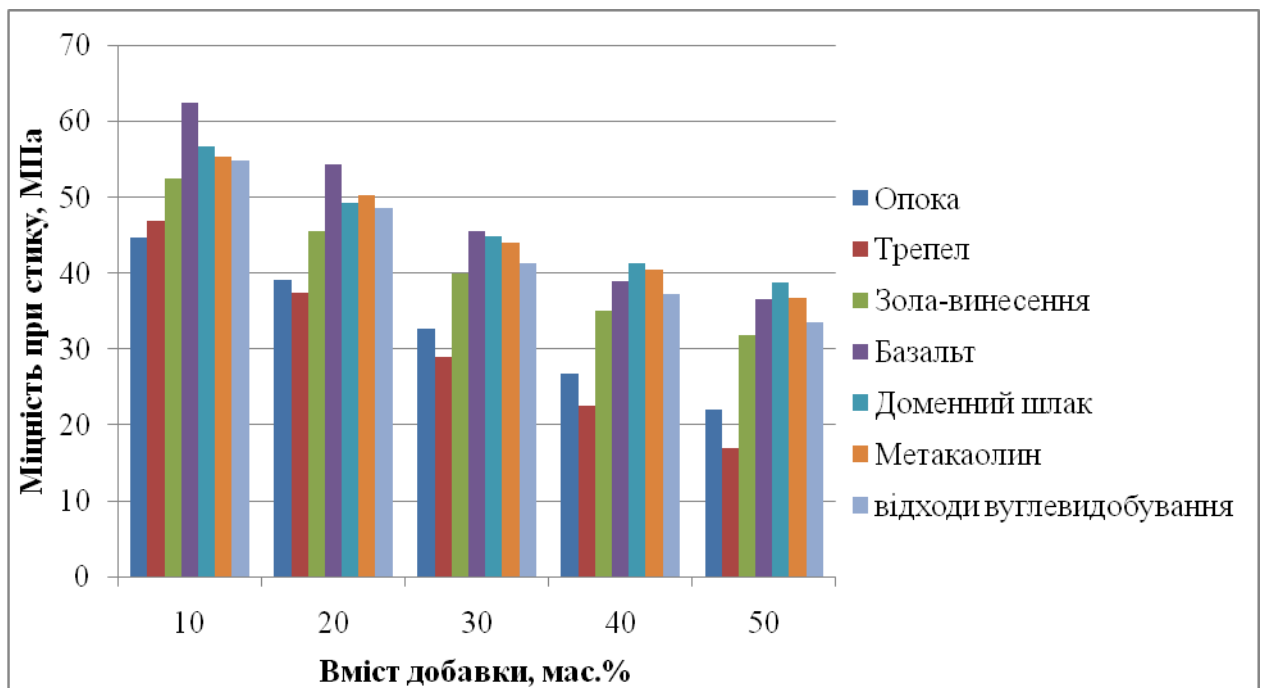


Рисунок 4.19 – Міцність цементів з різними добавками у віці 28 діб

Таким чином, можна зробити висновок, що активні мінеральні добавки в залежності від своєї кристалічної структури по різному впливають на міцність цементів в залежності від строків тужавлення.

На початку процесу тверднення більш позитивно на міцність впливають матеріали, які мають в своєму складі кристалічну складову (базальт) та аморфізовані оксиди кремнію і алюмінію (метакіолін і термооброблені відвальні породи). В більш пізні строки тверднення їх вплив поступово зменшується і показники міцності цементів з різними добавками поступово зближуються. Це має суттєве значення при виробництві саме

композиційних цементів. Як відомо, міцність таких цементів в ранні строки тверднення досить низька, тому одночасне використання, наприклад, добавок гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних пород дозволить покращити цей показник.

Таким чином, цілий ряд добавок не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густини цементного тіста. Це безумовно може призвести до значного погіршення міцності цементного каменю. Такий висновок підтверджується результатами випробувань фізико-механічних характеристик цементів з добавками, що досліджувалися. Тому, з цієї точки зору, найбільш перспективним є використання наступних добавок: базальту, метакаоліну і термооброблених відвальних порід [138-141].

#### **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4**

1. Кристалічна будова активних мінеральних добавок має суттєвий вплив на фізико-механічні характеристики цементів.

2. На початку процесу тверднення більш позитивно на міцність цементів впливають активні мінеральні добавки, які мають в своєму складі кристалічну складову (базальт) і аморфізовані оксиди кремнію і алюмінію (метакаолін і термооброблені відвальні породи). В більш пізні строки тверднення показники міцності цементів з різними добавками поступово зближуються.

3. Велике значення при використанні цементів мають такі показники, як нормальна густина цементного тіста, так і його строки тужавлення. Цілий ряд добавок не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густини цементного тіста. Це

опока, трепел (осадові породи), тобто породи, які мають в своєму складі гідратні форми кремнезему.

4. Найбільш перспективним є використання при виробництві композиційних цементів наступних добавок: базальту, метакаоліну і термооброблених відвальних порід.

5. Доцільно при виробництві композиційних цементів використовувати разом з гранульованим доменним шлаком в якості пуцоланової добавки термооброблені відвальні породи вуглевидобування.

## **РОЗДІЛ 5**

### **ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТІВ З ДОБАВКАМИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

В попередньому розділі було встановлено, що кристалічна будова активних мінеральних добавок має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості цементів.

Доведено, що для виготовлення малоклінкерних цементів найбільш доцільно використовувати силікатовміщуючі матеріали, які містять в своєму складі одночасно кристалічну і скловидну форму силікатів. Застосування матеріалів, де переважає гідратна аморфна форма силікатів не дозволяє введення в цементі їх значної кількості. Крім того, враховуючи, що малоклінкерні цементі мають повільний набір міцності в ранні строки тверднення, бажано, щоб добавки проявляли активізуючий вплив на набір міцності на початку тверднення.

Результати, отримані в даному розділі, опубліковані в наступних наукових працях [142 – 151].

#### **5.1 Гідратація цементів з техногенними кремнеземвміщуючими добавками**

Отримані результати попередніх досліджень дозволили зробити висновок про можливість і доцільність використання термооброблених відвальних порід при виробництві композиційних цементів.

В зв'язку з цим вважається доцільним більш детальне вивчення процесів гідратації цементів з цим інгредієнтом. Для порівняння вивчалися процеси гідратації цементів з широко відомими добавками: золою-винесення і гранульованого доменного шлаку.

Порівняльний аналіз міцності цементів з добавками у віці 1 доби свідчить, що відвальні породи при введенні до 30 мас.% забезпечують найвищу міцність. При подальшому збільшенні концентрації добавки найвищу міцність мають в'язучі з гранульованим доменним шлаком. Найнижчу міцність в усьому вивченому діапазоні концентрацій забезпечує зола-винесення. Можна стверджувати, що введення відвальних порід в цемент в ранні строки тверднення призводить до інтенсифікації процесів тверднення (рис.5.1).

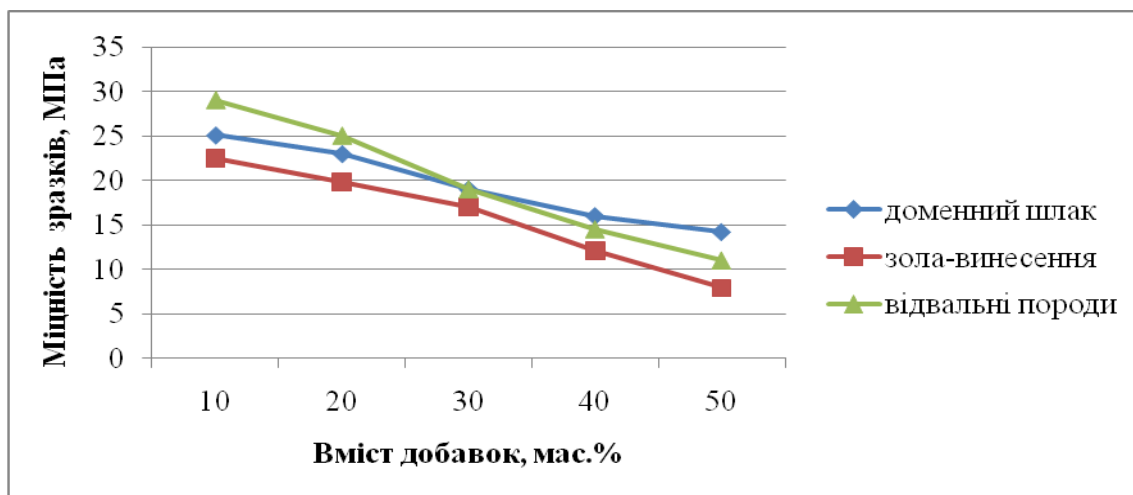


Рисунок 5.1 – Міцність зразків з добавками у віці 1 доби

Після 3 діб тверднення загальна картина впливу добавок на міцність цементів зберігається (рис.5.2).

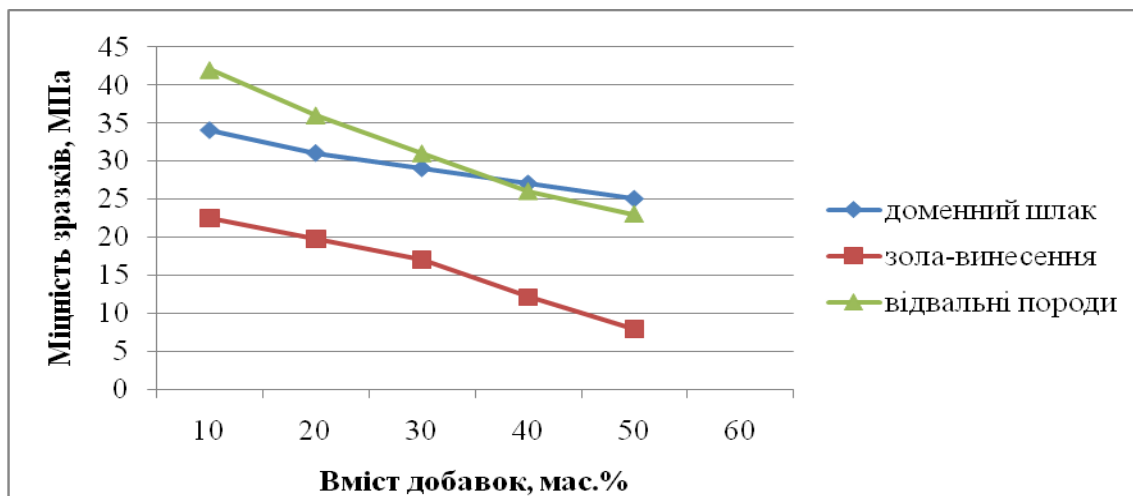


Рисунок 5.2 – Міцність цементів з добавками у віці 3 діб

Інтенсифікуючий ефект від введення в цемент добавки термооброблених відвальних порід зберігається і навіть посилюється. Максимальна міцність фіксується при їх введенні до 40 мас.%. Збільшення концентрації добавки в цементі забезпечує найвищу міцність при застосуванні гранульованого доменного шлаку. Зола-винесення дає найнижчу міцність, але вона поступово зближується до значень, які мають в'язучі з добавкою відвальних порід.

Після 28 діб тверднення в усьому діапазоні концентрацій максимум міцності відмічено при введенні гранульованого доменного шлаку (рис.5.3). Загалом, значення цього показника поступово зближується для різних добавок, але і в 28 діб вона мінімальна при застосуванні золи-винесення.

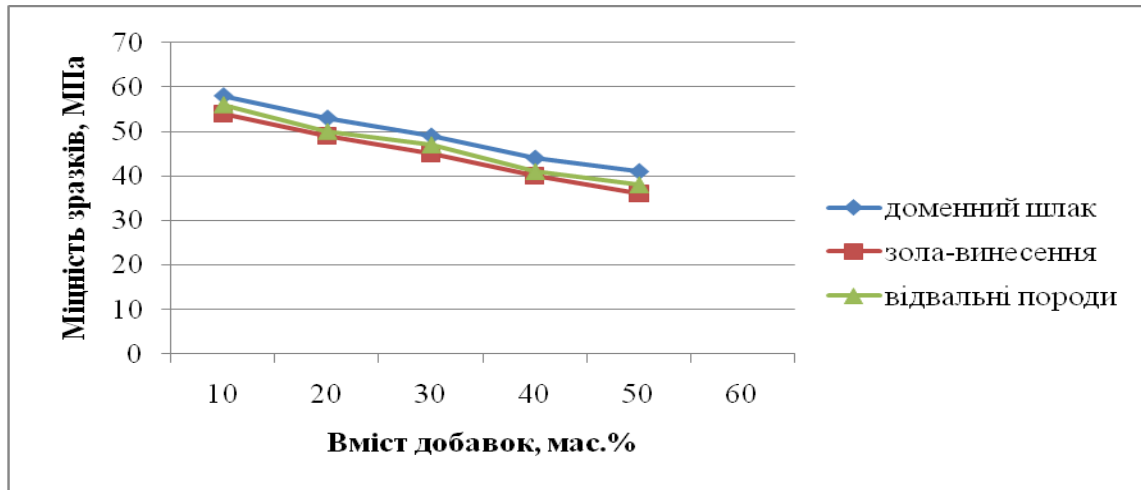


Рисунок 5.3 – Міцність цементів з добавками у віці 28 діб

Таким чином, отримані результати свідчать, що термооброблені відвальні породи мають інтенсифікуючу дію на процеси тверднення цементів в ранні строки тужавлення.

В цілому, по впливу на міцність цементів термооброблені відвальні породи займають проміжне положення: найбільшу міцність мають цементи з добавкою гранульованого доменного шлаку, найнижчу – золи-винесення.

Порівняльний аналіз впливу добавок на нормальну густоту цементів свідчить, що вплив всіх видів добавок у досліджуваних інтервалах дозування впливає незначно (табл.5.1).

Таблиця 5.1 – Нормальна густота і строки тужавлення цементів з добавками

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %	НГ, мас. %	Терміни тужавлення, г-хв	
			Початок	Закінчення
Шлак	10	27,8	0-55	1-30
	20	27,8	1-10	1-35
	30	27,8	1-15	1-35
	40	27,8	1-10	1-40
	50	27,8	1-05	1-45
Зола-винесення	10	27,9	0-50	1-10
	20	28,5	0-35	1-15
	30	28,5	0-35	1-15
	40	29,0	0-45	1-20
	50	30,6	1-00	1-25
Відвальні породи	10	29,4	0-50	1-25
	20	30,6	0-55	1-20
	30	31,8	0-50	1-15
	40	32,4	0-40	1-05
	50	33,6	0-35	0-55

У складах з добавками доменного шлаку та золи-винесення відмічено деяке зниження цього показника (до 2 мас.%), а з термообробленими відвальними породами – незначне збільшення водопотреби (до 4 мас.%)

Нормальна густота розчину практично не змінюється при збільшенні вмісту добавки гранульованого доменного шлаку. Зола-винесення дещо її збільшує, а при введенні термооброблених відвальних порід відмічено



монотонне зростання. Загалом, всі три добавки найменше впливають на зростання значень нормальної густоти цементів. Можливо саме цим частково пояснюється більш позитивний вплив від їх введення в цементи в порівнянні з іншими добавками.

Враховуючи все вище наведене, вважалось за доцільне провести вивчення процесів гідратації цементів з добавками гранульованого доменного шлаку, золи-винесення і термооброблених відвальних порід вуглевидобування. Вибір обґрунтовується тим, що при виробництві композиційних цементів рекомендується використання гранульованого доменного шлаку и пуцоланової добавки. Зола-винесення вибрана в якості добавки, яка широко використовується в цементному виробництві і яку рекомендована для використання для виробництва композиційного цементу V типу.

Дані, що отримані при дериватографічному аналізі досліджуваних складів, приведені на рис.5.4.

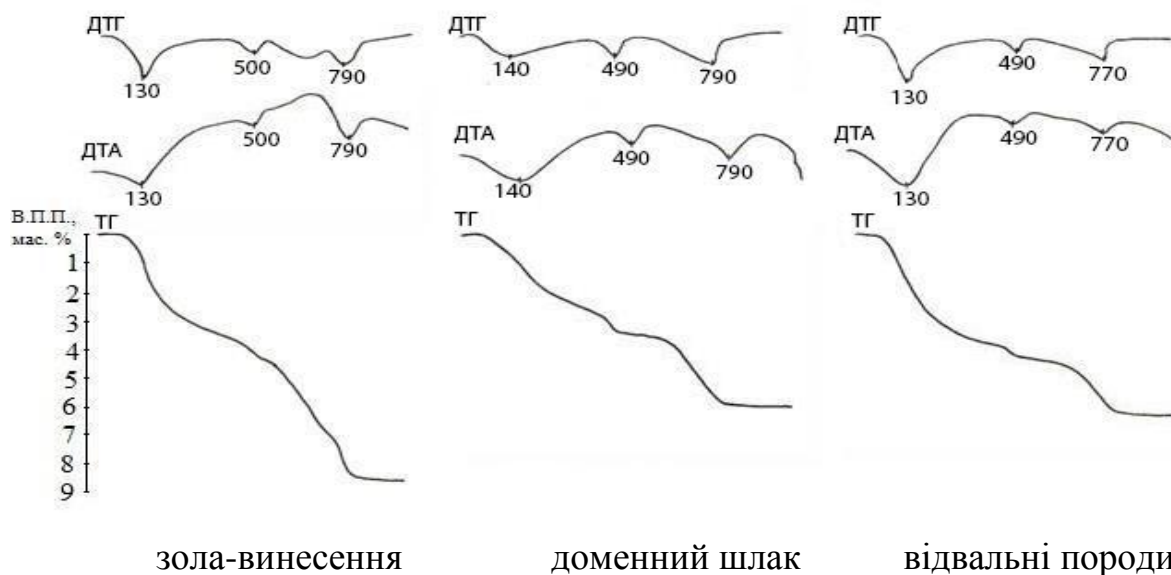


Рисунок 5.4 – Дериватограми в'язучих гідратованих 1 добу

Порівняння інтенсивності ендотермічного ефекту в низькотемпературній області (криві ДТА і ДТГ) і величини втрати маси при нагріванні до температури порядку 400 С (криві ТГ) на дериватограмах

модельних (з добавками аморфного і кристалічного кремнезему) і досліджуваних складів дозволяє зробити наступні висновки.

Якщо рахувати, що на процес гідратації алюмінатів та алюмоферитів кальцію введення кремнеземвміщуючих добавок впливає несуттєво (або в кожному випадку, порівняно, так як всі добавки являються більш кислими, ніж гідратовані фази), зміни характеру процесів, що протікають в області низьких температур, можна з допустимим ступенем наближення віднести до формування гідросилікатів кальцію. Суміші з золою-винесення і термообробленими відвальними породами характеризуються більшими значеннями в.п.п. ніж з гранульованим доменним шлаком. Це може свідчити про більш високу швидкість формування гідросилікатів кальцію в цих складах.

Сказане підтверджується і при розгляді кривих ДТА і ТГ в температурному інтервалі близько 500 °С, звідки випливає, що в зразках з золою-винесення і термообробленими відвальними породами вуглевидобування міститься менше гідроксиду кальцію, ніж в в'язучих з гранульованим доменним шлаком.

Причиною таких відмінностей в процесі гідратації може бути різна активність використовуваних добавок по відношенню до гідроксиду кальцію – більш кислі зола-винесення і термооброблені відвальні породи, сорбують вапно сильніше, ніж більш основний шлак. Підтвердженням цьому може слугувати зміна міцністних характеристик цементів з вмістом добавок 50 мас.% – цементи з доменним шлаком мають більш високі показники, ніж зразки з золою-винесення і термообробленими відвальними породами, в яких утворюється підвищена кількість маломіцних гелевидних низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Відмічені особливості взаємодії добавок з продуктами гідратації клінкеру підтверджуються результатами рентгенофазового аналізу (рис.5.5).

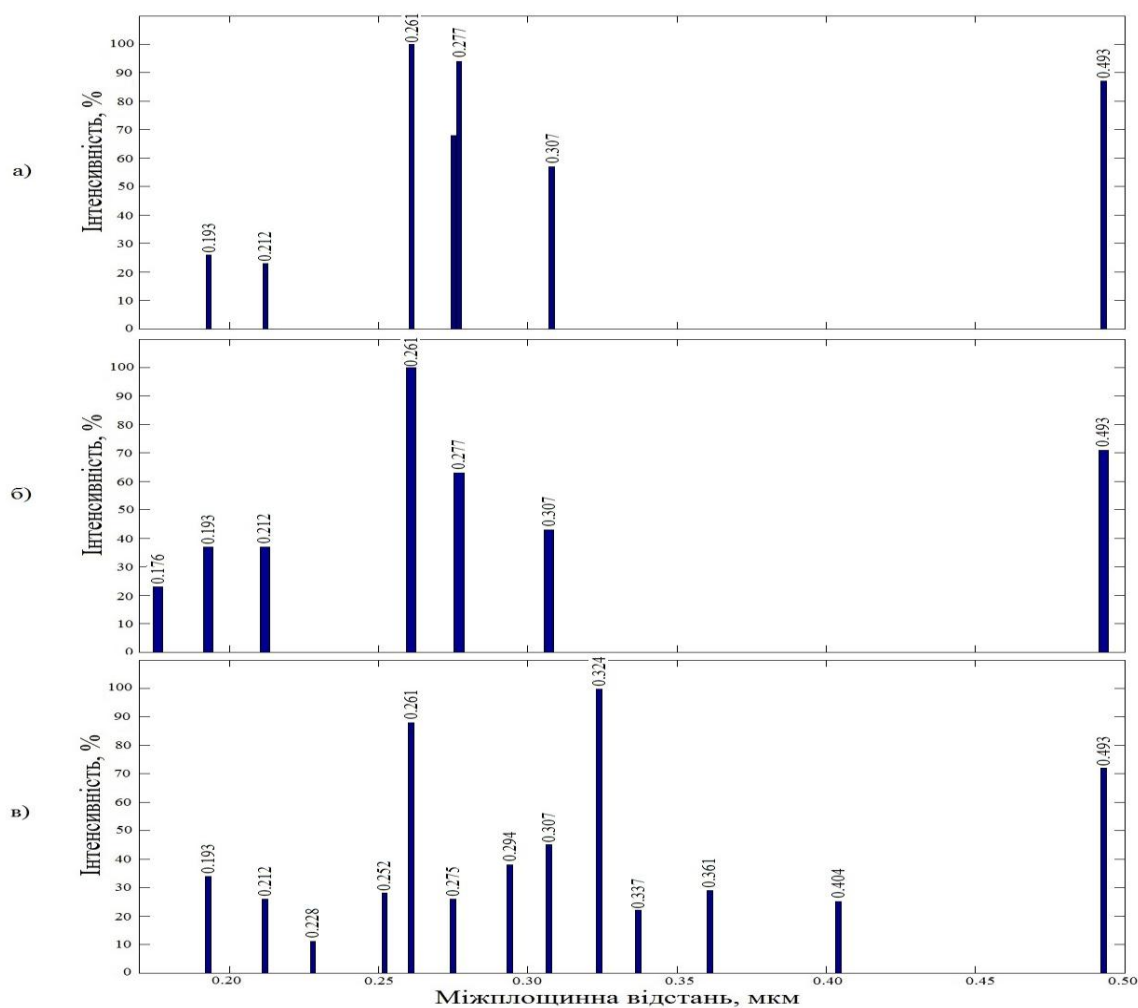


Рисунок 5.5 – Рентгенограми в'яжучих, що містять доменний шлак (а), золу-винесення (б) та відходи вуглезбагачення (в), гідратованих 1 добу

При досить близьких (хоча і не однакових) швидкостях гідролізу клінкерної складової (область кутів  $14 - 17^\circ$  на рентгенограмах всіх сумішей) вміст кристалічного гідроксиду кальцію найменше в зразку з термообробленими відвальними породами (наприклад, по відносній зміні інтенсивності дифракційного максимуму  $0,493 \text{ nm}$ ).

Результати електронної мікроскопії свідчать про наявність більш розвиненої гелевидної маси в зразках з золою-винесення (рис.5.6, б) і термообробленими відвальними породами (рис.5.6, в), ніж в зразку з гранульованим доменним шлаком (рис.5.6, а). Особливо добре це видно при збільшенні в 3000 разів, що узгоджується з результатами фізико-механічних

випробувань: міцнісні показники в'яжучих з доменним шлаком, золю-винесення і відходами вуглезбагачення значно більш близькі, ніж аналогічні показники при введенні кристалічного і аморфного кремнеземів.

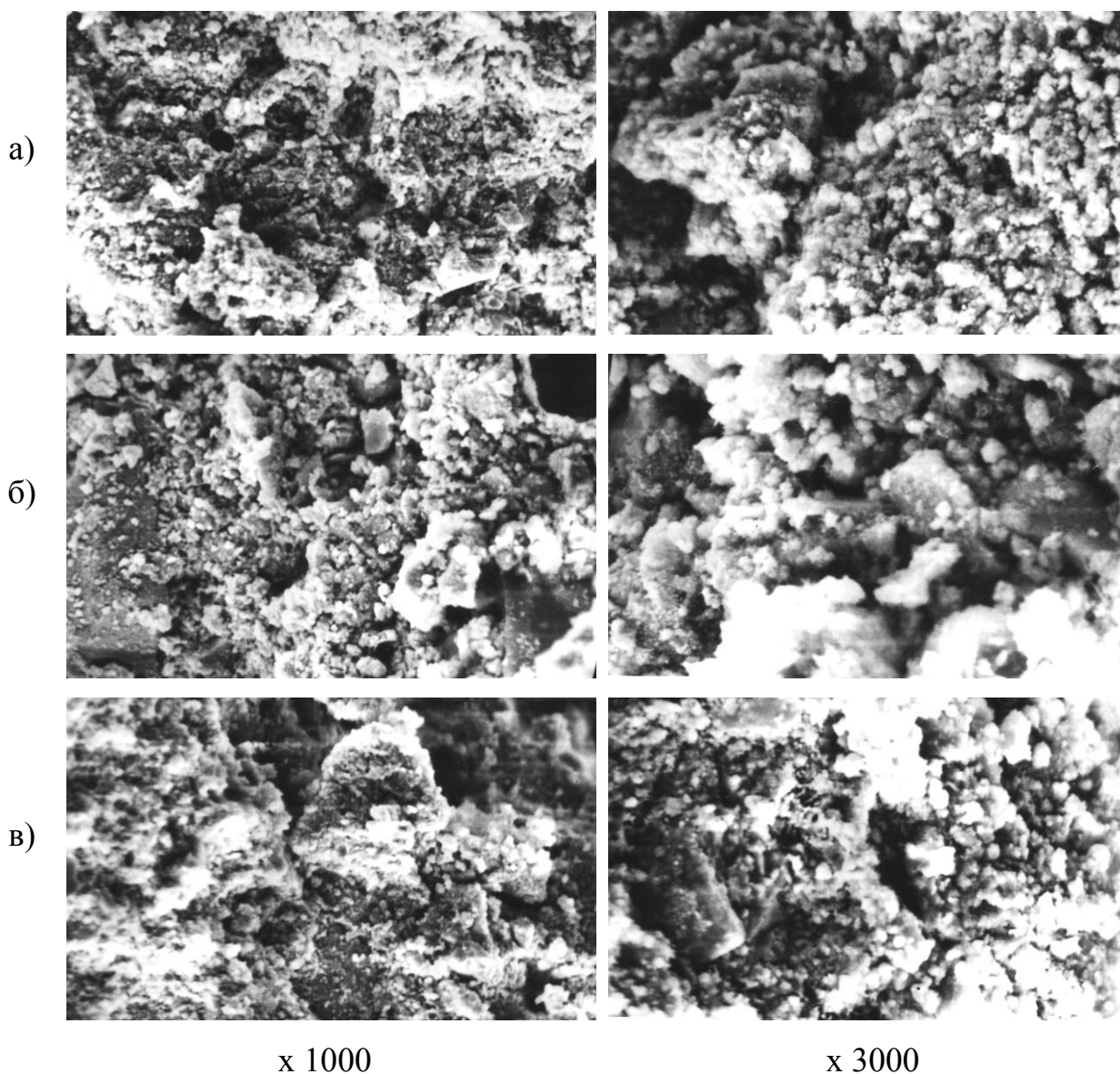


Рисунок 5.6 – Мікроструктура цементів, що містить 50 % доменного шлаку (а), золи-винесення (б) та відвальні породи (в) гідратованих 1 добу

На кривих ДТА в'яжучих, що тверднули 3 доби (рис.5.7), спостерігається зміна форми низькотемпературного ефекту, що пов'язано з перебудовою структури. Розділення ефекту добре просліджується на кривих ДТГ. Варто відмітити, що інтенсивність розділення ефектів на кривих ДТГ

різна: найбільш виражена на для в'язучого з добавкою відходів вуглезбагачення, менше – на кривій зразка з доменним шлаком і практично не просліджується у складі з золою-винесення.

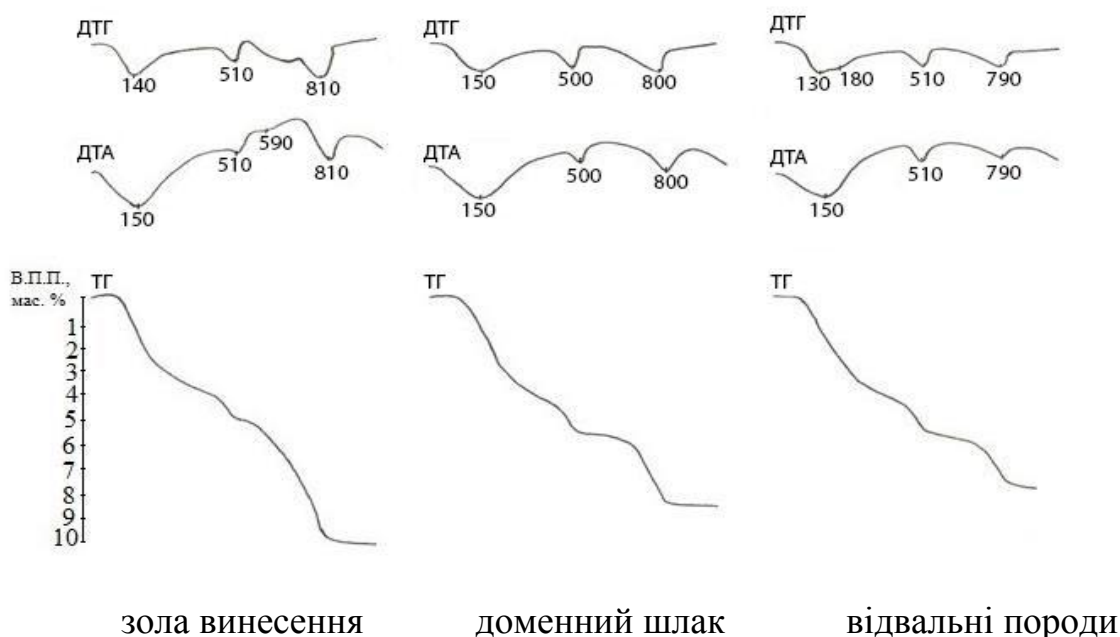


Рисунок 5.7 – Дериватограми цементів гідратованих 3 доби

Порівняння даних свідчить, що процес перебудови структури іде, з порівняними швидкостями – в цементах з кристалічним кремнеземом, доменним шлаком і відвальними породами, а поведінка при нагріванні матеріалу з золою-винесення проявляє найбільшу схожість з зразком, що містить добавки аморфного кремнезему. Сказане дозволяє висловити припущення про те, що через 3 доби тверднення характер взаємодії досліджуваних добавок з продуктами гідратації цементу відрізняється від описаного в попередньому розділі. Значно більшою подібністю характеризуються процеси, що відбуваються у в'язучих з добавками доменного шлаку і термооброблених відвальних порід, ніж золою-винесення і термообробленими відвальними породами, як це спостерігалось через 1 добу тверднення. На користь цього припущення свідчить і зміна залежності величини ефекту дегідратації гідроксиду кальцію від складу в'язучого: глибина ендотермічного ефекту з максимумом при температурі 500 – 510 °C

більше на термограмах системи з доменним шлаком і термообробленими відвальними породами і значно нижче – для зразка з золою- винесення.

Додаткові відомості отримані за допомогою рентгенофазового аналізу (рис.5.8).

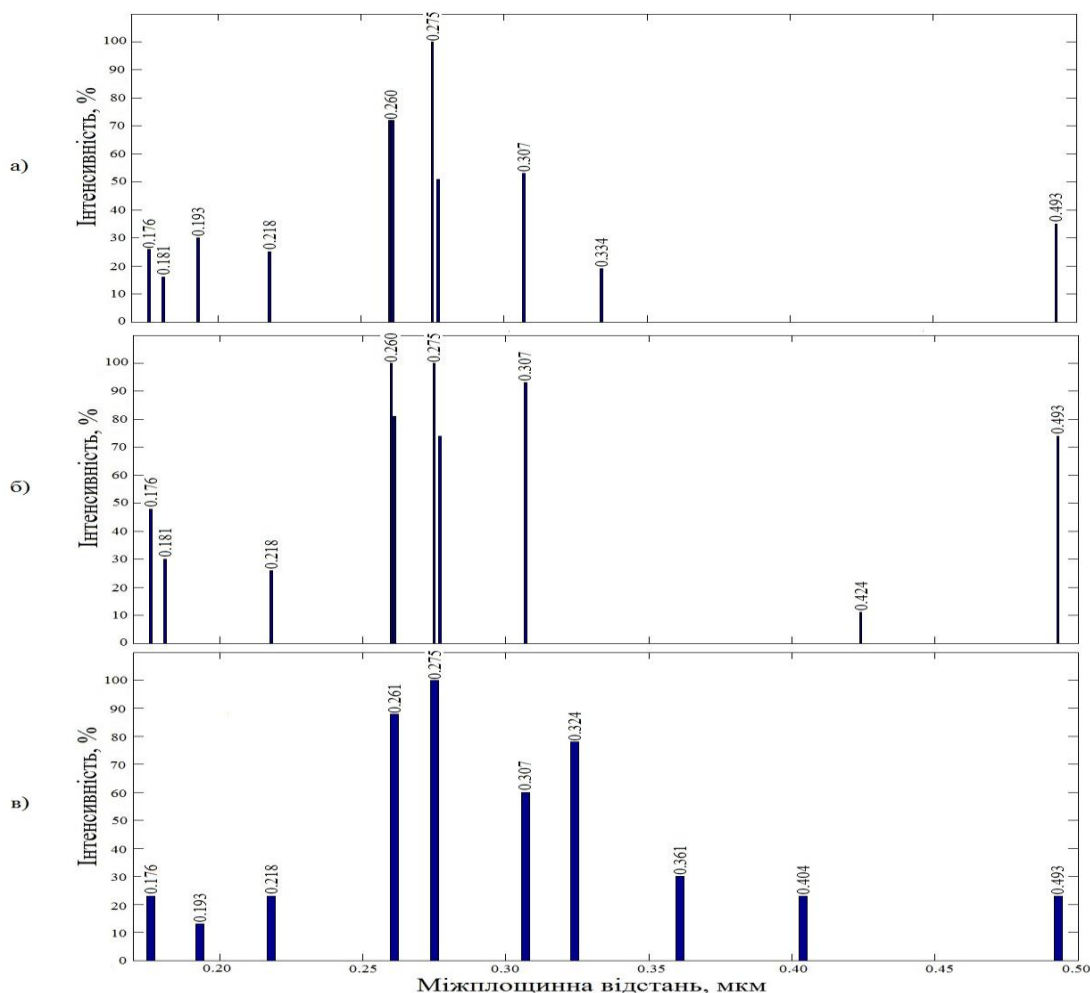


Рисунок 5.8 – Рентгенограми в'яжучих, що містять доменний шлак (а), золо-винесення (б) та відвальні породи (в), гідратованих 3 доби

Однозначно простежується зниження швидкості гідролізу клінкерних мінералів у в'яжучих при переході від добавки золи-винесення до термооброблених відвальних порід, а потім до гранульованого доменного шлаку. Інтенсивність групи рефлексів в інтервалі 15 – 18 ° продовжує залишатись високою (рис.5.8,б); дещо нижче (рис.5.8,в) та суттєво менше – (рис.5.8а).

Інтенсивність ліній портландиту в досліджуваних цементах різна; наприклад, величина рефлексу 0,493 мкм приблизно однакова. Тоді як для ліній, що знаходяться в області більших кутів  $\theta$ , найбільша в складі з шлаком, нижче – з термообробленими відвальними породами, і практично на рівні фону для золи-винесення, що свідчить про різну ступінь кристалізації цих сполук. Це ілюструє справедливність припущення про зміну характеру поведінки термооброблених відвальних порід, як мінеральної добавки, при збільшенні часу тверднення. Вміст гідроксиду кальцію, як слідує з даних дериватографічного аналізу, в цементах з відходами вуглезбагачення і шлаком практично однаковий, проте за результатами рентгенографії ступінь закристалізованості портландиту в цементному камені з термообробленими відвальними породами нижче. Це дозволяє припустити, що процес сорбції гідроксиду кальцію частинками термооброблених відвальних порід, а кристалізація портландиту, навпаки, розвивається.

Аналіз результатів електронної мікроскопії в'яжучих 3–добового тверднення свідчить про те, що структура цементного каменю з добавками досліджуваних частково закристалізованих продуктів в меншій мірі відрізняються одна від одної, ніж структури каменю з кристалічним та аморфним кремнеземом. Зареєстровані методами дериватографії і рентгенофазового аналізу зміни в процесах, що відбуваються не знаходять однозначного підтвердження при використанні електронної мікроскопії (рис.5.9) через наступні причини. Як уже згадувалось, скол зразка іде по найменш міцним ділянкам, заповненими гідросилікатним гелем, що не дозволяє характеризувати процес формування портландиту. З іншої сторони, при гідратації цементів з кристалічним і аморфним кремнеземом вміст гелевидної складової був суттєво різним. Величина втрати маси в інтервалі температур до 400 °C складає 6 мас. % для цементів з кристалічним і порядку 9 мас.% з аморфним кремнеземом, тобто різниця досягає близько 30 від. %. На кривих ТГ зареєстрована різниця складає 1 – 2 абс.%, що менше 10

від.%, така відмінність важко вловима при візуальній оцінці мікрофотографій.

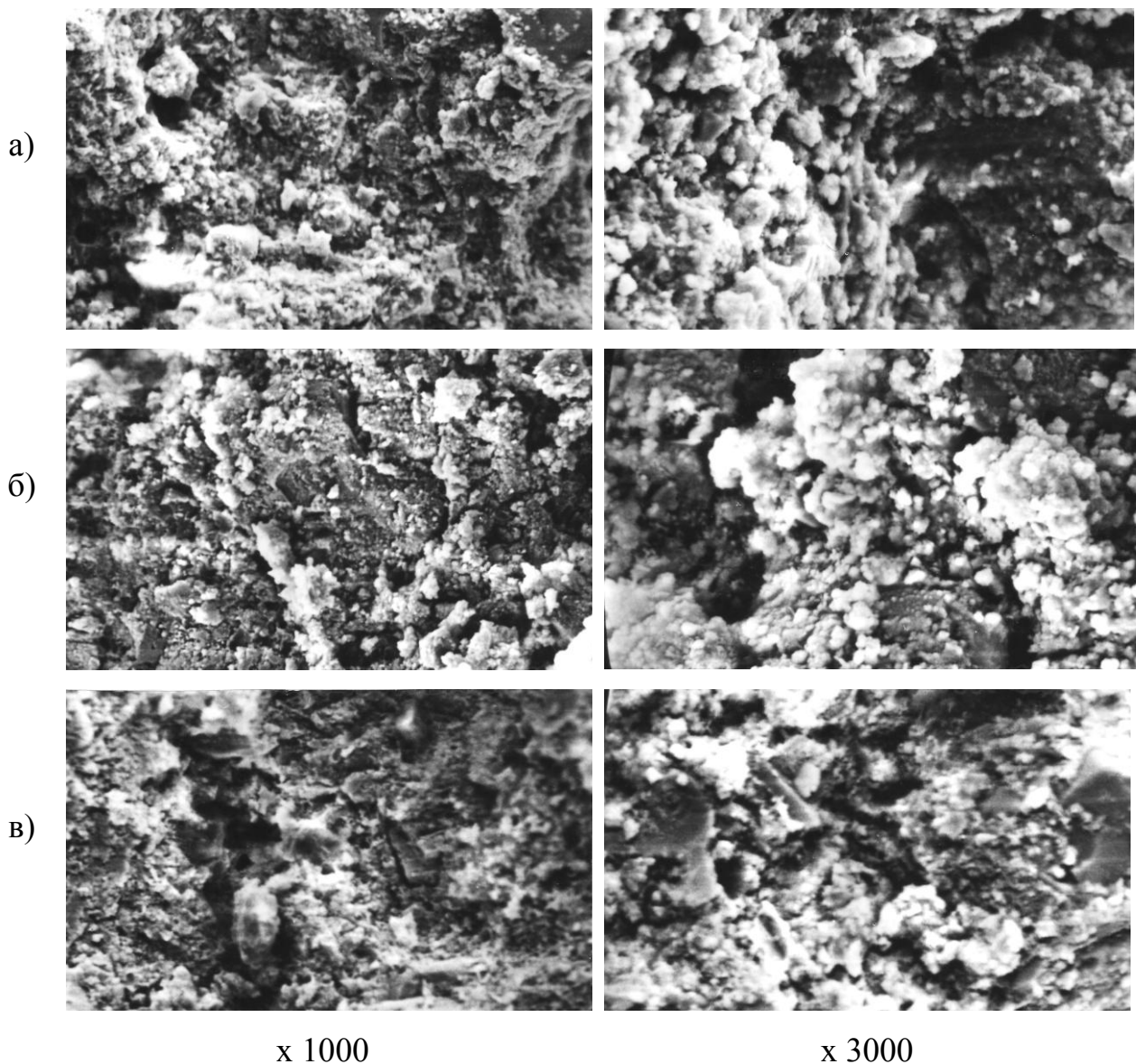


Рисунок 5.9 – Мікроструктура в'язучих, що містять 50 мас.% доменного шлаку (а), золи-винесення (б) та відвальних порід (в) гідратованих 3 доби

Тим не менш, відмічені вище особливості протікання процесу гідратації і формування структури каменю на основі в'язучих з різними добавками знаходяться в повній відповідності з результатами фізико-механічних випробувань. Якщо через 1 добу тверднення міцнісні показники цементів всіх складів були порівняно близькими, то через 3 доби склад з



золою-винесення суттєво відрізняється за міцнісними характеристиками від двох інших.

Результати дериватографічного аналізу в'язучих, що тверднули 28 діб в нормальних умовах, свідчать про те, що в камені на їх основі з добавкою гранульованого доменного шлаку (рис.5.10) ідентифікується процес формування гідросилікатів кальцію – в порівнянні з даними, отриманих для матеріалів трьохдобового тверднення (рис.5.7). Суттєво збільшилась втрата маси при нагріванні в області температур до 400 °С, що може бути наслідком підвищення активності шлакової складової під дією гідроксиду кальцію.

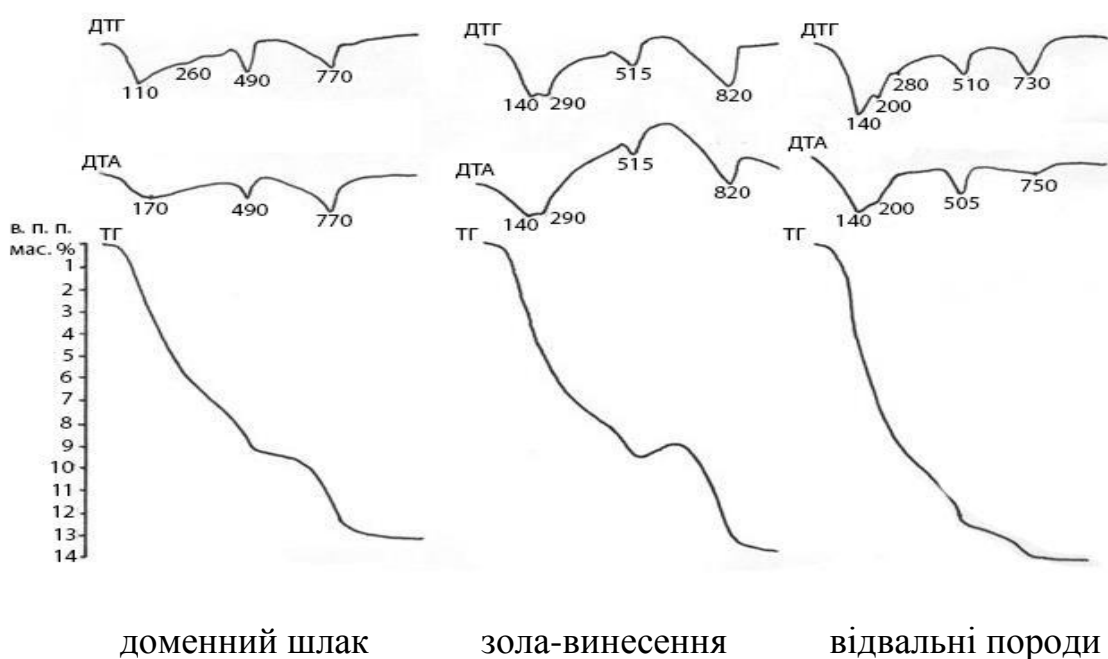


Рисунок 5.10 – Дериватограми в'язучих гідратованих 28 діб

Перебудова гідросилікатної фази, можливо, супроводжується її розділенням по складу (основності), про що свідчить поява неявного перегину на кривій ДТА і невеликого ендотермічного ефекту з максимумом при температурі 260 °С на кривій ДТГ. Суттєве збільшення сумарного значення в.п.п. в порівнянні з матеріалом того ж складу після 3 діб тверднення свідчить про високу швидкість гідратації. Вміст  $\text{Ca(OH)}_2$  в цій системі, судячи по втраті маси, незначно зменшився.

Зі значним запізненням розпочався процес перебудови структури в системах з добавкою золи-винесення (цей ефект спостерігався в роботах Виноградова та Гладких). По інтенсивності розділяючі ефекти практично ідентичні описаним вище для матеріалів з термообробленими відвальними породами через 3 доби тверднення. Величина втрати маси в у низькотемпературній області практично така ж, як у суміші з доменним шлаком. Глибина ендотермічного ефекту дегідратації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  збільшилась в порівнянні з матеріалом 3-х добового тверднення та стала незначно меншою, ніж з доменним шлаком.

Найбільш інтенсивно процеси формування гідросилікатів кальцію, їх розділення на основності та перебудова структури іде в матеріалі з термообробленими відвальними породами, про що свідчить виділення чітких перегинів на кривій ДТГ в області температур до 400 °С та значно більш високе, ніж в інших системах, значення в.п.п. в цьому температурному інтервалі. Цікаво, що на його кривій ДТА інтенсивність ендотермічного ефекту дегідратації портландиту дещо більша, ніж в решти об'єктів.

У відповідності з описаними результатами дериватографічного аналізу знаходяться і дані рентгенографії (рис.5.11). Як і раніше високою залишається степінь гідролізу клінкерних мінералів і наявність великої кількості аморфних мас в камені цементу з добавкою золи-винесення. Проте крім рефлексу 0,493 нм, з'явилися і інші рефлекси портландиту (на рентгенограмі 3-х добового тверднення вони були відсутні), що свідчить про переважаючу роль процесу гідролізу в порівнянні з процесом зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Навпаки, на рентгенограмі матеріалу з доменним шлаком інтенсивність рефлексів портландиту в області більших кутів стала меншою, що добре узгоджується з вище сказаним припущенням про активність протікання процесу зв'язування вапна в гідросилікати кальцію.

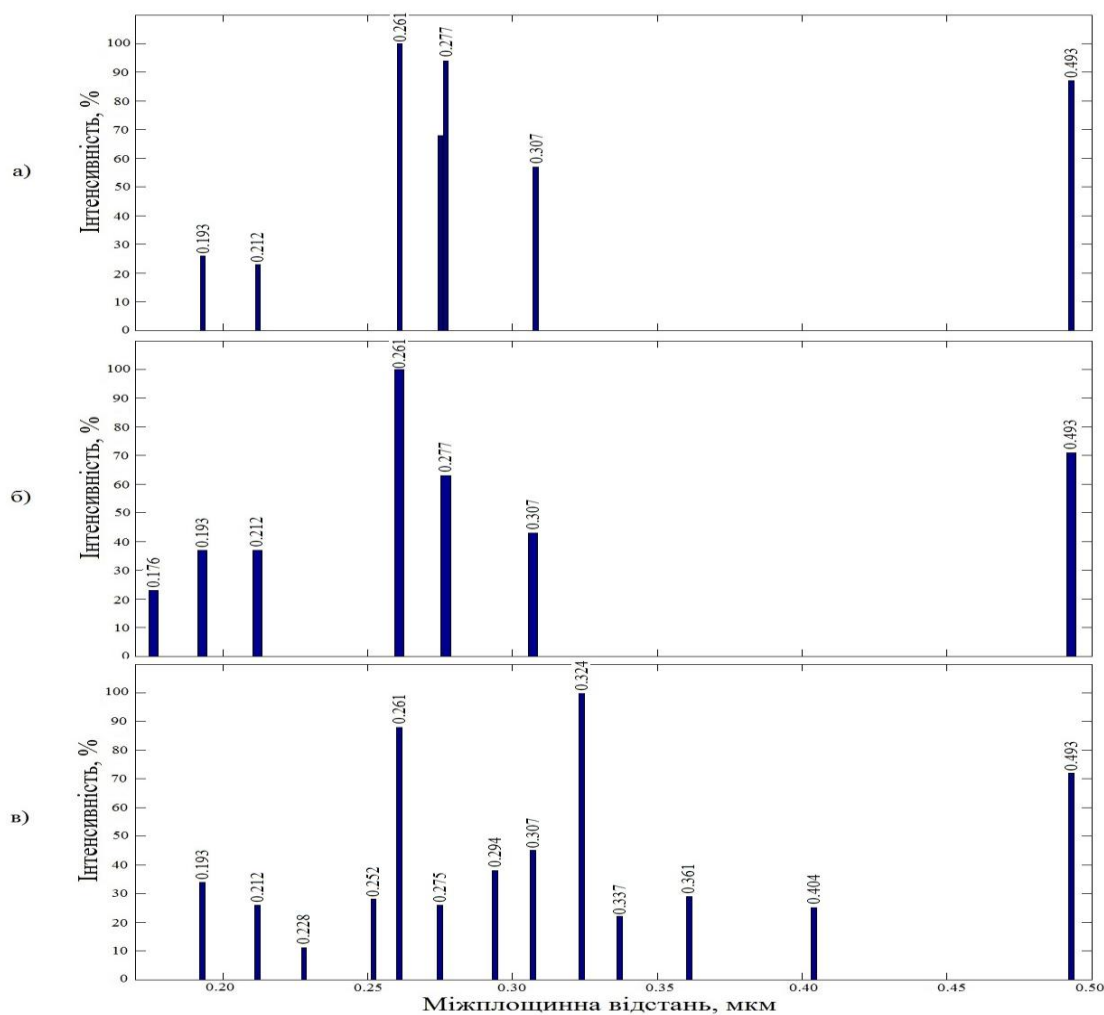


Рисунок 5.11 – Рентгенограми цементів, що містять доменний шлак (а), золу-винесення (б) та відвальні породи (в), гідратованих 3 доби

Висока швидкість процесу гідролізу клінкерних мінералів і кристалізації портландиту відрізняють склад з добавкою термооброблених відвальних порід, не дивлячись на все ще інтенсивні дифракційні максимуми складових останньої, що свідчить про їх хімічну стійкість. Тому можливим є припущення про адсорбційну (топохімічну) взаємодію гідроксиду кальцію з частинками термооброблених відвальних порід.

Оскільки у всіх цементах структура знаходилась на тій чи іншій стадії перебудови гідросилікатної складової, принципових відмінностей на електронних мікрофотографіях каменю різного складу не спостерігається (причини розглянені в попередньому розділі), проте його структура із

цементу з добавками гранульованого доменного шлаку (рис.5.12, а) представляється більш упорядкованою і щільною, містить все ще менше гелевих мас, ніж з золю-винесення (рис.5.12, б) та термообробленими відвальними породами (рис.5.12, в).

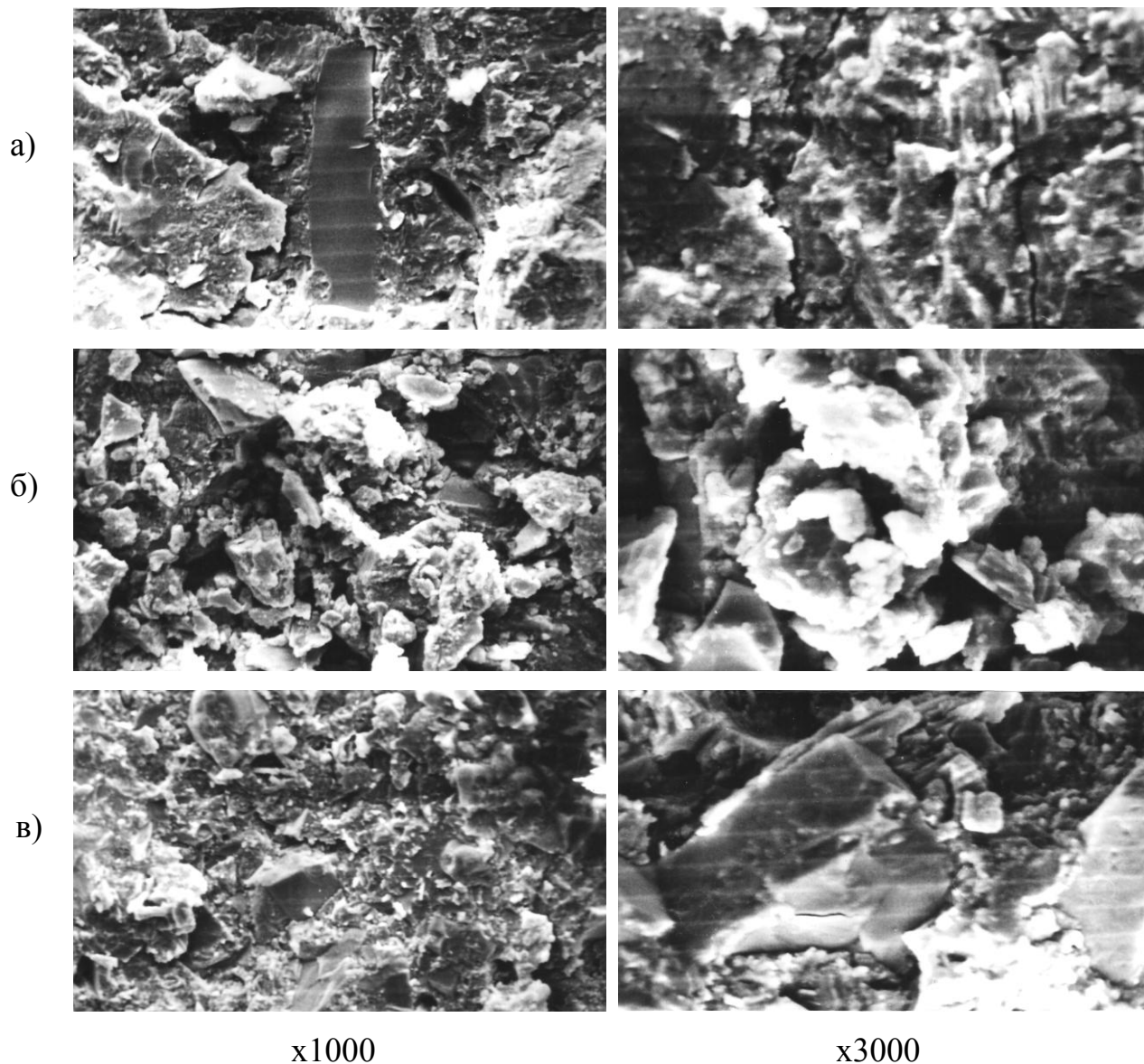


Рисунок 5.12 – Мікроструктура в'язучих, що містять 50 мас.% доменного шлаку (а), золи-винесення (б) та відвальних порід (в) гідратованих 28 діб

В цілому, можна зробити висновок, що на ранніх стадіях гідратації (у віці 1 доби) при введенні 50 мас.% добавок відмічається більша кількість

гелевидної маси в системах з золою-винесення і відвальними породами вуглезбагачення, ніж з гранульованим доменним шлаком.

При подальшому твердненні (у віці 3-х діб) цементи з добакою золи-винесення суттєво відстають за міцнісними характеристиками від двох інших складів в зв'язку з наявністю в них значної кількості гелевидних мас. І тільки в віці 28 діб відмічається зближення міцнісних показників цементів з усіма трьома добавками.

## **5.2 Використання термооброблених відвальних порід в якості пуцоланової добавки**

Як показали попередні дослідження, термооброблені відвальні породи досить суттєво впливають на фізико-механічні властивості цементів і проявляють всі ознаки пуцоланової добавки. Введення цієї добавки в цемент дозволяє інтенсифікувати процес набору міцності в ранні строки тверднення, що дуже важливо при виробництві композиційних цементів, а в подальшому – отримувати цементний камінь міцність якого в віці 28 діб вища ніж при введенні аналогічної кількості традиційної добавки – золи-винесення.

Крім того, використання відвальних порід в багатотоннажному цементному виробництві дозволить вирішити і екологічну проблему – утилізацію цих відходів, які з кожним роком займають все більшу площу земель, в тому числі сільськогосподарського призначення та отруюють навколишнє середовище [142, 143].

### **5.2.1 Вплив температури випалу відвальних порід на властивості цементів**

Рентгенофазовий аналіз вихідних відвальних порід свідчить, що в них присутні мінерали кварцу, слюди, польового шпату та інших. Методом

інфрачервоної спектроскопії досліджували процеси, які відбуваються при нагріванні відвальних порід при різних температурах (рис.5.13).

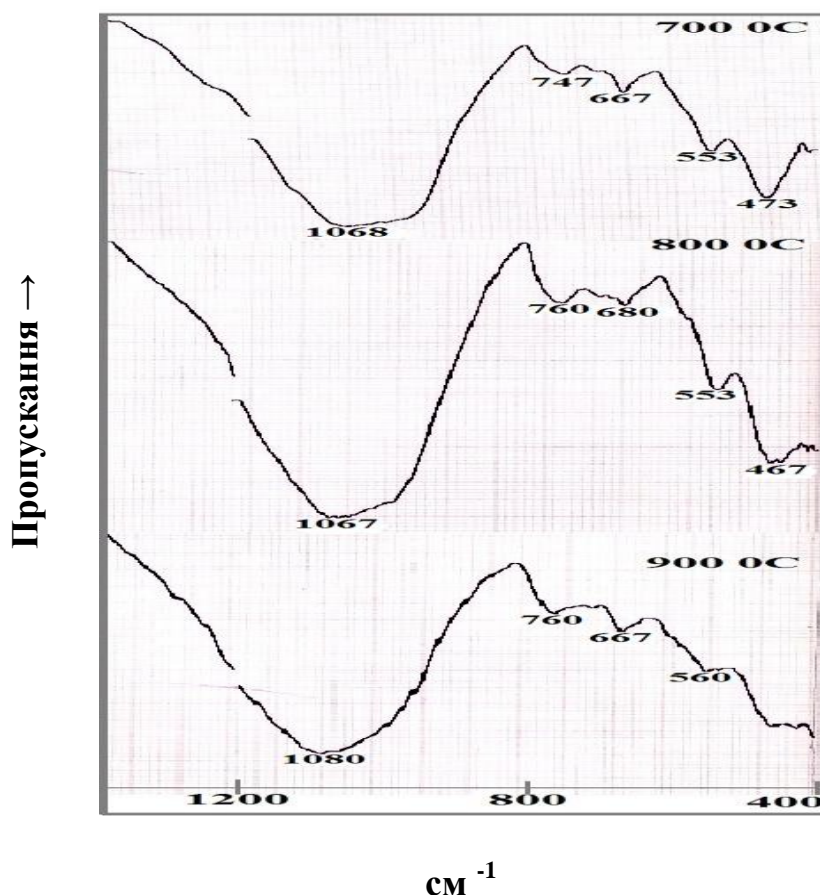


Рис.5.13 – ІЧС відвальних порід, випалених при різних температурах

Як відомо, при нагріванні вище 573 °C  $\alpha$ -кварц переходить в  $\beta$ -кварц, а вище 870 °C – в  $\beta$ -тридиміт. Кристалічні решітки цих мінералів складаються з каркасів, скріплених між собою кремнекисневих тетраедрів. Спосіб кріплення у всіх модифікацій один і той же, але орієнтація і загальна симетрія їх різні. У низькотемпературних модифікаціях «порожнеча» між тетраедрами має маленькі розміри, а у високотемпературних, будова яких більш пухка і значно більша. Отримані ІЧ-спектри свідчать, що структура все ж таки зберігається в результаті випалу до температури 900 °C і хоча частково кристалічна структура кремнезему аморфізується, але не руйнується [144].

Підтверджується це даними, коли інтенсивності смуг в області  $460\text{--}470\text{ см}^{-1}$ ,  $660\text{--}680\text{ см}^{-1}$  и  $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$  зменшуються з 32 до 9 %, з 13 до 7 % і з 82 до 62 %, відповідно, але вони не зникають і достатньо чітко представлені на спектрограмах. За своїм складом слюди і польові шпати є алюмосилікатами. Інтенсивність смуги в області  $740\text{--}760\text{ см}^{-1}$  змінюється незначно, але інтенсивність смуги в області  $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$  зменшується з 15 до 6 % по мірі збільшення температури випалу матеріалу. Це підтверджує ослаблення та часткове руйнування зв'язку Si–O–Al, що свідчить про часткове руйнування кристалічної структури алюмосилікатів.

Таким чином, можна зробити висновок, що до температури випалу  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  мінерали, які містяться у відвальних породах поступово аморфізуються «розпушуються» кремнекисневі тетраедри, низькотемпературна форма кремнезему переходить у високотемпературну, слабнуть і частково руйнуються зв'язки Si–O–Al в алюмосилікатах.

Результати по дослідженню впливу термооброблених, при різних температурах, відвальних порід на фізико-механічні властивості цементів наведено в табл.5.2 [144].

Таблиця 5.2 – Міцність цементів з добавкою відвальної породи, випаленої при різних температурах

Вміст складових цементу, мас. %		НГ, %	Міцність, МПа, в віці, діб		
Цемент	Добавка		1	3	28
1	2	3	4	5	6
700 °C					
100	-	25,0	3,6	30,4	52,4
90	10	25,0	3,2	24,1	50,8
80	20	25,5	1,6	23,1	47,8
70	30	26,5	1,4	13,9	39,1
60	40	27,0	0,6	9,2	34,5

Продовження табл.5.2

1	2	3	4	5	6
800 °C					
100	-	25,0	3,5	29,9	52,4
90	10	25,0	3,6	23,1	57,2
80	20	26,0	2,7	27,7	56,8
70	30	27,5	1,2	15,1	50,8
60	40	29,0	0,8	11,2	42,8
900 °C					
100	-	25,0	3,8	30,6	52,2
90	10	25,0	3,1	32,4	51,8
80	20	26,0	2,5	27,9	48,1
70	30	27,0	1,5	16,5	38,8
60	40	28,0	0,9	15,6	34,3

Аналізуючи вплив термооброблених відвальних порід, при різних температурах, на нормальну густоту цементних сумішей слід зазначити наступне. Незалежно від температури випалу породи, із збільшенням вмісту добавки в цементному тісті зростає і кількість води, яка необхідна для отримання тіста нормальної густини (на 8 – 16 %). Найбільше це значення зростає у зразків із добавкою відвальної породи, випаленої при температурі 800 °C (16 %). Найцікавіше те, що значення нормальної густоти цементного тіста, при введенні відвальних порід термооброблених при 900 °C, дещо знижується (12 %). Це може свідчити про те, що в процесі випалу відбуваються певні зміни, як в активності матеріалу, так в і в його структурі.

Частково це підтверджують і результати по міцності зразків (табл.5.3). Найбільшу міцність мають зразки з добавкою відвальних порід термооброблених при 800 °C практично при усіх концентраціях добавки в цементах.



Наведені результати дозволяють зробити припущення, що при випалі при 700 °С відвальні породи ще недостатньо аморфізовані, а при 900 °С, скоріше за все, відбувається часткове руйнування мінералів на складові оксиди та поява новоутворень, які не мають гідравлічної активності.

Проведені дослідження дозволяють пояснити причину впливу температури термообробки відвальних порід на кінетику набору міцності цементів з такими добавками. Слід відзначити, що відвальні породи мають досить значні коливання хімічного і мінералогічного складу на різних шахтах, тому підбирати температуру термообробки необхідно в кожному окремому випадку. Крім того, необхідно дослідити причину зниження активності термооброблених відвальних порід вуглевидобування при досягненні 900 °С і, в першу чергу, встановити, які мінерали утворюються при цих температурах, що дозволить цілеспрямовано проводити процес випалу відвальних порід.

### **5.2.2 Вплив добавки на основі азотовмісних сполук на властивості цементів**

Враховуючи той факт, що введення термооброблених відвальних порід в цементі призводить до деякого підвищення водоцементного відношення було запропоновано дослідити вплив поверхнево-активних речовин на нормальну густину і міцність цементів з даною добавкою. З цією метою було вивчено вплив добавки ДОР-1 (розроблена в процесі проведення досліджень) на основі азотовмісних сполук на фізико-механічні властивості цементів з добавками гранульованого доменного шлаку і термообробленою відвальною породою [145 - 147].

Досліджувалися цементі з добавками гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід у співвідношенні цемент : добавка 50 : 50. Отримані результати наведені відповідно в табл.5.3 і 5.4.

Таблиця 5.3 – Фізико-механічні властивості композиційного цементу з добавкою 50 мас.% шлаку

Концентрація добавки, мас. %	Нормальна густота, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа у віці. діб		
		початок	закінчення	2	7	28
0,000	26,5	0-60	2-20	4,5	15,5	28,6
0,025	26,5	0-50	2-10	5,6	19,2	31,1
0,045	26,0	0-45	2-00	5,6	18,6	32,3
0,065	25,5	0-40	1-55	6,2	18,2	31,8
0,085	25,0	0-30	1-40	5,4	17,8	29,0

Таблиця 5.4 – Фізико-механічні властивості композиційного цементу з добавкою 50 мас.% термооброблених відвальних порід

Концентрація активатора, % від маси клінкеру	Нормальна густота, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа у віці. діб		
		початок	закінчення	2	7	28
0,000	26,5	0-45	2-15	4,7	13,5	25,6
0,025	27,0	0-40	2-05	7,2	16,9	26,9
0,045	28,0	0-40	1-55	7,1	17,5	26,4
0,065	28,0	0-35	1-50	7,0	17,5	27,5
0,085	28,5	0-30	1-50	6,5	17,4	25,5

Отримані результати дозволяють зробити два основні висновки, які відносяться до обох видів цементів. По-перше, введення органічної добавки призводить до збільшення міцності цементів в усі вивчені строки тверднення, а по-друге, призводить до скорочення як початку, так і закінчення строків тужавлення.

Але є і певні відмінності впливу органічної добавки на цементи цих двох серій. Так, якщо її введення в цемент з вмістом гранульованого шлаку призводить до зменшення значень нормальної густоти, то для в'язучих з

вмістом термооброблених відвальних порід навпаки до збільшення значень цього показника. Пояснити це можна тим, що ці дві добавки мають різний мінералогічний склад: шлак представлений мінералами меліліта, ранкініта та скла, в той час, як значна частина відходів переробки представлена аморфізованими глинистими мінералами.

Було вивчено фізико-механічні властивості цементів, які містять в своєму складі як добавку гранульованого доменного шлаку, так і добавку термооброблених відвальних порід (табл.5.5).

Таблиця 5.5 – Склад цементів та їх характеристики

№	Склад суміші, масс.%				НГ, %	Строки тужавлення, год-хв	
	Цемент	Шлак	Відвальні породи	ДОР-1		Початок	Закінчення
1	50	50	-	-	26,5	1-15	4-50
2	50	-	50	-	30,0	1-30	4-30
3	50	25	25	-	28,5	1-40	4-20
4	50	25	25	0,1	27,5	1-20	4-40

Як видно із наведених даних, введення термооброблених відвальних порід (склад 2) призводить до збільшення значення нормальної густоти цементного тіста у порівнянні із цementsами, які містять в своєму складі гранульований доменний шлак (склад 1). Поясненням цьому може бути аморфізована структура відвальних порід після випалу. Підвищена кількість води у в'язучих з добавкою термооброблених відвальних порід може опосередковано, через більшу пористість їх каменю, призвести до зниження міцності. Тому був вибраний склад 3, в якому присутні і гранульований доменний шлак і термооброблені відвальні породи в рівному співвідношенні.

Крім того, до складу 3 додатково вводили добавку ДОР-1 з метою зниження нормальної густини цементного тіста та визначення впливу цієї добавки на міцність цементу (склад 4).

Слід зазначити, що введення в склад 4 добавки-пластифікатора дійсно дозволяє знизити значення нормальної густоти цементного тіста у порівнянні з цим показником у складу 3. Вплив добавки-пластифікатора на строки тужавлення цементів незначне і суттєвих змін цих характеристик не відбувається.

Аналіз результатів фізико-механічних властивостей (табл.5.6) дослідних цементів дозволяє зробити висновок про інтенсифікуючу дію термооброблених відвальних порід на їх міцність в ранні строки тверднення.

Таблиця 5.6 – Фізико-механічні властивості цементів

№	Склад суміші, мас.%				Межа міцності при стиску МПа, у віці, діб		
	Цемент	Шлак	Відвальні породи	ДОР-1	2	7	28
1	50	50	-	-	6,0	17,0	54,0
2	50	-	50	-	6,6	21,0	48,0
3	50	25	25	-	5,8	19,0	51,0
4	50	25	25	0,1	5,9	20,6	53,5

Крім того, порівнюючи дані по міцності цементів складу 3 і 4, можна зробити висновок о позитивному впливу добавки ДОР-1 на цей показник.

В цілому є підстави стверджувати, що азотновмісні сполуки на основі пластикових відходів можна використовувати в якості інтенсифікаторів при твердненні цементів, які містять в своєму складі термооброблені відвальні породи.

Крім того, отримані результати дозволяють зробити висновок про доцільність використання термооброблених відвальних порід в якості активної мінеральної добавки при виробництві портландцементів загальнобудівельного призначення.

### 5.2.3 Потенційно можлива схема переробки відвальних порід

У відвальних породах, як вже відмічалось раніше (розд.1), міститься значна кількість вугілля (до 40 мас.%) і сполук заліза (до 12 мас.%). В залежності від вмісту цих складових можливо декілька схем переробки цих матеріалів.

В цілому, переробка відходів вуглевидобування передбачає наступні етапи (рис.5.14): 1 – подрібнення відвальних порід; 2 – вилучення із суміши вугілля методом флотації; 3 – випал мінерального залишку при температурі 800 °С; 4 – вилучення оксидів заліза методом магнітної сепарації; 5 – складування мінерального залишку.

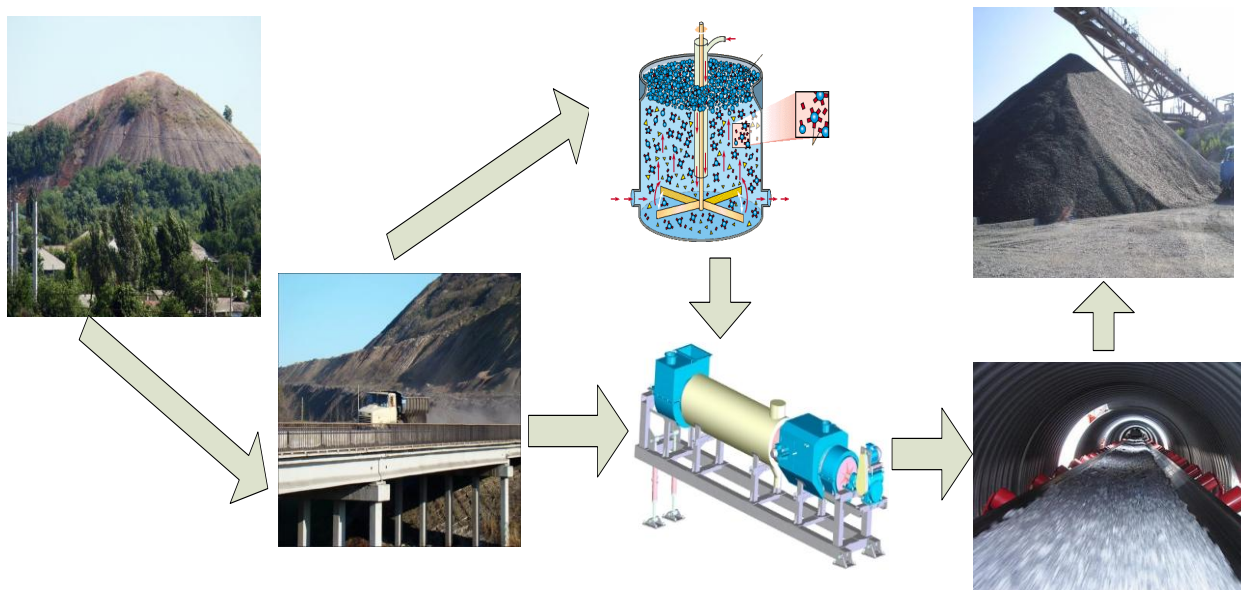


Рисунок 5.14 – Схема переробки відвальних порід вуглевидобування

Загалом, фактично 80 мас.% вихідних відвальних порід переноситься на сусідній майданчик з утворенням терикону. В зв'язку з цим і виникає потреба вивчення можливості подальшої утилізації перероблених відвальних порід вуглевидобування.

Результати досліджень, які наведені в розд.4 і 5, свідчать, що відходи переробки відвальних порід вуглевидобування позитивно впливають на

міцність в'язучих в ранні строки тверднення (1 і 3 доби), а в більш пізні строки (28 діб) міцність цементів з добавкою відходів вуглезбагачення, при однаковій кількості вмісту, дещо поступається перед гранульованим доменним шлаком (але дещо переважає міцність зразків з добавкою золи-винесення). Враховуючи вище сказане було запропоновано використовувати відходи вуглезбагачення разом з гранульованим доменним шлаком в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

### 5.3 Випуск дослідної партії термооброблених відвальних порід

На базі цементного підприємства ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (м.Харків) було проведено випал 2 т відвальної породи вуглевидобування в обертовій печі при температурі 800 °С. Отриманий матеріал на обладнанні ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (м.Кіровськ) був помелений.

В умовах заводської лабораторії (ПАТ «ЄВРОЦЕМЕНТ-Україна») проведені випробування одночасного впливу добавок гранульованого доменного шлаку і отриманого матеріалу на властивості композиційних цементів. Склад цементів і дані по дисперсності після помелу наведені в табл.5.7.

Таблиця 5.7 – Склад і дисперсність цементів дослідної партії

№ складу	Склад, мас.%			Дисперсність	
	Клінкер	Шлак	Відвальна порода	Залишок на ситі 008, %	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /кг
1	25	75	0	12,8	239
2	25	60	15	11,1	282
3	25	55	20	8,1	310
4	25	50	25	7,8	316

В якості контрольного використали склад № 1, в якому використовували доменний шлак. В складах №№ 2-4 замінювали частину гранульованого останнього відходами вуглезабагачення.

Дані таблиці 5.7 свідчать, що при збільшенні їх вмісту в цементях відбувається поступове зниження залишку на ситі № 008 з 12,8 до 7,8 мас.% (на 13,2 – 39,0 %) . Одночасно збільшуються значення питомої поверхні цементів (на 17,9 – 32,2 %). Це свідчить про позитивний вплив добавки вуглезабагачення на дисперсність цементів. Можливо це пов'язано з тим, що відходи пройшли термообробку при невисоких температурах і, на відміну гранульованого доменного шлаку не мають скловидної фази.

Вивчення фізико-механічних характеристик отриманих композиційних цементів (табл.5.8) підтверджують раніше отримані результати.

Таблиця 5.8 – Фізико-механічні властивості композиційних цементів

Склад, мас.%			Строки тужавлення, год-хв.		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
Клінкер	Шлак	Відвальна порода	Початок	Закінчення	7	28	56
25	75	0	4-05	5-50	4,91	20,86	25,0
25	60	15	4-25	5-35	5,23	22,26	26,0
25	55	20	3-25	6-00	6,69	22,49	26,1
25	50	25	3-10	4-50	5,41	21,22	26,4

Якщо при введенні 15 мас.% добавки в цемент зафіксовані строки тужавлення, які близькі до контрольного складу, то при збільшенні вмісту добавки термооброблених відвальних порід відбувається монотонне їх скорочення.

Особливо треба відмітити покращення міцності цементів із змішанною добавкою гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід в порівнянні з гранульованим доменним шлаком. При заміні його 20

мас.% добавкою термооброблених відвальних порід у віці 7 діб тверднення міцність в'язучих вища в порівнянні з контрольними майже на 35 %. При подальшому твердненні міцність зразків вирівнюється, але в усіх випадках при введенні відходів вуглезбагачення вона вища за контрольні.

Таким чином, можна вважати доведеним доцільність використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Кристалічна будова активних мінеральних добавок суттєво впливає на характер протікання процесів гідратації цементів на початкових стадіях. Отримані результати дозволяють прогнозувати підвищену реакційну здатність метаколіна і відвальних порід на перших етапах взаємодії з водою за творення в системі цемент-мінеральна добавка.

2. Для виготовлення малоклінкерних цементів найбільш доцільно використовувати силікатовміщуючі матеріали, які містять в своєму складі кристалічну і аморфізовану структуру силікатів.

3. Використання матеріалів, де переважає гідратна аморфна форма силікатів не дозволяє введення в цементі їх значної кількості. Крім того, враховуючи, що малоклінкерні цементі мають повільний набір міцності в ранні строки тверднення, бажано, щоб добавки проявляли активізуючий вплив на набір міцності на початку тверднення.

4. Встановлено, що використання поверхнево-активної речовини розробленого складу дозволяє знизити нормальну густину цементного тіста.

5. Випущена дослідна партія термообробленої відвальної породи та доведена доцільність використання отриманого матеріалу в якості пуцоланового матеріалу при виробництві композиційних цементів.



## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну проблему з розробки підходів до вибору мінеральних добавок для виробництва композиційних цементів.

1. Встановлено, що кремнезем різної структури впливає на процеси тверднення композиційних цементів. Кристалічний кремнезем практично не змінює нормальної густоти цементного тіста із збільшенням кількості добавки. Аморфний – значно підвищує значення цього показника, скловидний кремнезем займає проміжне положення. В усі вивчені строки твердіння міцність цементів з аморфним кремнеземом виявляється значно меншою, ніж з добавкою кристалічного (на 30 – 80 %) і скловидного кремнезему (на 14 – 70 %), при цьому зі збільшенням часу твердіння і дозування добавки різниця в показниках міцності збільшується. Це може бути пов'язане, по-перше, з механічним зміцненням системи при введенні твердих часток кварцового піску, по-друге, з поглинанням води аморфним кремнеземом і відповідним зниженням швидкості гідратації цементу і, по-третє, з різною хімічною активністю добавок, що змінює фазовий склад новоутворень.

2. Кристалічний кремнезем практично не впливає на хімізм процесів гідратації. Скловидний кремнезем приймає участь в реакціях мінералоутворення гідросилікатів кальцію, особливо в більш пізній період. Аморфний кремнезем активно взаємодіє з продуктами гідратації цементного каменю, при цьому переважно формуються гелевидні низькоосновні гідросилікати кальцію, які не надають міцності цементному каменю в межах вивчених строків твердіння.

3. Кремнеземвмісні добавки різного походження мають аналогічний вплив на процеси гідратації композиційних цементів. Найбільшу міцність, особливо в ранні строки тверднення, відмічено у цементів, які містять в

своєму складі кремнезем в кристалічному і скловидному стані (на 5,2 – 7,3 МПа) і аморфізовані матеріали (на 12,1 – 14,3 МПа).

4. Цілий ряд добавок (опока і трепел, тобто породи, які мають в своєму складі гідратні форми кремнезему) не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густоти цементного тіста (до 60,1 % при вмісті 50 мас.% добавки).

5. При використанні добавок зі змішаною структурою, що характеризуються наявністю скловидної та кристалічної складових, процес синтезу міцності каменю більш складним чином залежить від структури і хімічної активності добавки. На початковій стадії, для інтенсифікації процесів взаємодії продуктів гідратації клінкерних мінералів та таких добавок, необхідне утворення підвищених значень лужного середовища в системі ( $\text{pH} = 8,5 - 9,0$ ).

6. В цілому, отримані дані однозначно свідчать про те, що форма зв'язку кремнезему в складі добавок (кристалічний, скловидний, аморфний) і пов'язана з цим хімічна активність надають закономірний вплив на процес синтезу міцності цементного каменю, що при правильному виборі індивідуальної добавки або поєднання декількох добавок дозволить підвищити ефективність їх використання при отриманні змішаних і багатокомпонентних цементів.

7. Кристалічна будова активних мінеральних добавок суттєво впливає на характер протікання процесів гідратації цементів на початкових стадіях. Отримані результати дозволяють прогнозувати підвищену реакційну здатність метакаоліна і термооброблених відвальних порід на перших етапах взаємодії з водою за творення в системі цемент-мінеральна добавка за рахунок аморфізації частини матеріалу, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопії.

8. В умовах заводського виробництва доведена доцільність використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості активної мінеральної добавки при виробництві композиційних цементів. Дослідження дослідної партії композиційних цементів показали, що введення термооброблених відвальних порід у кількості 20 мас.% підвищує міцність цементу у віці 7 діб майже на 35 %.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Саницький М.А. Сучасні тенденції розвитку малоенерговмісних цементів // Матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». – Львів. – 2016. – С. 85-86.
2. Дворкин Л.И. Метакаолин – эффективная минеральная добавка для бетонов / Л.И. Дворкин, В.В. Житковский, О.Л.Дворкин, А.Р. Разумовский // Технологии бетонов. – 2015. - № 9-10. – С. 21-24.
3. Guetteche M. Investigating the Local Granulated Blast Furnace Slag / Guetteche M., Zergua A., Hannachi S. // Open Journal of Civil Engineering. – 2012. – No.1. – P. 10-15.
4. Tokyay M. Cement and Concrete Mineral Admixtures / M. Tokyay. – CRC Press, 2016. – 334 p.
5. Malolepszy J. The Influence of Gaize Addition on Sulphate Corrosion of CEM II/A and CEM II/B Cements / J. Malolepszy, P. Stepień // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 108. – P. 270-276.
6. Alnuaimi Ju. Efficiency factors of burnt clay and cement kiln dust and their effects on properties of blended concrete / Ju. Alnuaimi, A. Wahidhago // Applied Clay Science. – 2018. – Vol 157. – P. 51-64.
7. Саницький М.А. Модифікування властивостей портландцементних клінкерів з присадкою золи палива / М.А. Саницький, Х.С. Соболев, Г.В. Когуч // Матеріали міжнародного семінару «Моделювання і оптимізація в матеріалознавстві». – Одеса. – 2003. – С. 81.
8. Al-Fadala S. Significance of performance based specifications in the qualification and characterization of blended cement using volcanic ash / S.Al-Fadala., J.Chakkamalayath, S. Al-Bahar, A. Al-Aibani, S. Ahmed // Construction and Building Materials. 2017. – V. 144. – P. 532-540.
9. Unčík S. The Effect of Basalt Powder on the Properties of Cement

Composites / Unčík S., Kmecová V. // Procedia Engineering. – 2013. – V. 65. – P. 51-56.

10. Марків Т.Є. Модифіковані бетони на основі портландцементу композиційного ПЦ II/Б-К (Ш-3)-400 / Т.Є. Марків, У.Д. Марущак, С.В. Міхін, О.О. Серкіз // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – 2013. – № 26. – С. 286-291.

11. Kropyvnytska, T. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff / Kropyvnytska, T. , Sanytsky, M. , Geviuk, I. // Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury. – 2018. – № 3. – P. 25-34.

12. Дворкин Л.И. Эффективность цементов с минеральными добавками в бетонах / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // Цемент. – 2002. – № 2. – С. 41-43.

13. Рунова Р.Ф. В'яжучі речовини / Р.Ф.Рунова, Л.Й. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.Л. Носовський. – К.: Основа, 2012. – 448 с.

14. Ушеров-Маршак А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками / А.В. Ушеров-Маршак, М. Циаю // Цемент. – 2002. – № 6. – С. 6-8.

15. Sanytsky M. Modified composite cements and energetic aspects of waste utilization / M.Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyvnytska, T. Krutic // 3rd International Symposium „Non-Tradition Cement and Concrete”. - Brno, 2008. - P. 697-702.

16. Lin K.L. Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement / K.L.Lin, D.F.Lin // Cement and Concrete Composites. – 2006. - № 28. – P.817-823.

17. Высоцкий С.А. Золосодержащие цементы и бетоны на их основе / С.А. Высоцкий // Цемент. – 1989. – N 5. – С. 13-14.

18. Шабанова Г.Н., Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Лисачук Г.В. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов // Экология и химическая промышленность. – 2013. – № 4. – С. 10-16.

19. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Саницкий М.А., Руденко И.И. Щелочные цементы: монографія. Киев: издательство ООО «Основа», 2015. 448 с.
20. Кривенко П.В., Петропавловский О.М., Вознюк Г.В., Пушкаръ В.І. Сучасні шлаколузні цементи і направлене управління їх властивостями. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Наук.-техн. зб. 2008. С. 63–68.
21. Пластифікований лужний цемент для бетонів і будівельних розчинів : (51) МПК C04B 7/153 / Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. № 82216; заявл. 11.02.2013; опублік. 25.07.2013, Бюл. № 14. 4 с.
22. Hyung-Seok Kim. Activation of Ground Granulated Blast Furnace Slag Cement by Calcined Alunite / Hyung-Seok Kim, Joo-Won Park, Yong-Jun An, Jong-Soo Bae, Choon Han // Materials Transactions. – 2011. – Vol. 52, No. 2. – P. 210-218.
23. Allahverdi A. Chemical Activation and Set Acceleration of Lime-Natural Pozzolan Cement / A. Allahverdi, J. Chorbani // Ceramics – Silikaty. – 2006. – No. 50 (4). – P. 193-199.
24. Бабачев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов / Г.Н. Бабачев. – К.: Будівельник, 1987. – 136 с.
25. Дворкин Л.Й. Шляхи активізації малоклінкерного шлакопортландцементу / Л.Й. Дворкін, Ю.О. Степасюк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – 2015. - № 31. – С.86-97.
26. Sharma R.L. Influence of mineral additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement / R.L. Sharma, S.P. Pandey // Cement and Concrete Research. – 1999. – № 29. – P. 1525-1529.
27. V.L. Bonavetti. Cement with silica fume and granulated blast-furnace slag: strength behavior and hydration / V.L. Bonavetti, C. Castellano, H. Donza, V.F. Rahhal, E.F. Irassar // Materiales de Construcción. – 2014. - № 315. – P. 24-

31.

28. Высоцкий С.А. Золосодержащие цементы и бетоны на их основе / С.А. Высоцкий // Цемент. – 1989. – N 5. – С. 13-14.

29. Саницький М.А. Модифікатори нової генерації для бетонів / М.А. Саницький, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, М.М. Чемерис, О.Т. Мазурак, Г. Райманн, Р. Татарінович // Строительные материалы и изделия. – 2006. – №1. – С.5-7.

30. Sonebi M. Sustainability of Construction Materials-2nd // Y. Ammar, P. Diederich. – Elsevier Woodhead Publishing, 2016. – 371 p.

31. Caijun Shi. Alkali-Activated Cements and Concretes / Caijun Shi, Della Roy, Pavel Krivenko. – CRC Press, 2006. – 392 p.

32. Oberlink A. Non-Portland Cement Activation of Blast Furnace Slag / A. Oberlink, T. Robi // World of Coal Ash (WOCA) Conference, Denver, CO, USA. – May 9-12, 2011.

33. Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.

34. Теория цемента / Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Саницкий М.А. и др. / Под ред. А.А. Пащенко. - К.: Будівельник, 1991. - 169 с.

35. Каушанский В.Е. Использование техногенных материалов для экономии энергосырьевых ресурсов в технологии цементов // II Международное совещание по химии и технологии цемента. – 2000. – Том 2. – С. 133-140.

36. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.

37. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементи / М.А. Саницький, Х.С. Соболев, Т.Є. Марків. – Львів: «НУЛП», 2010. – 130 с.

38. Удачкин И.Б. Смешанные цементы / И.Б. Удачкин, Л.М. Сулименко // Цемент. – 1993. – №4. – С. 7.

39. Рунова Р.Ф. Конструкційні матеріали нового покоління та

технології їх впровадження у будівництво / Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, І. І. Назаренко, В. Й. Сівко, П. С. Шилук. - К. : УВПК "ЕксОБ", 2008. - 360 с.

40. Пушкарьова К. К. Особливості хімічної активації золівмісних цементів та їх використання для отримання ефективних будівельних матеріалів / К. К. Пушкарьова, В. В. Павлюк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. - 2013. - Вип. 26. - С. 393-401.

41. Пушкарьова К. К. Ресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини і високоефективні композиційні матеріали на основі паливних зол і шлаків / К. К. Пушкарьова // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. - 2013. - Вип. 138. - С. 19-26.

42. Вагнер Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Г.Р. Вагнер. – Киев: Наукова думка, 1980. – 200с.

43. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. – К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2011. – 20 с.

44. ДСТУ Б В.2.7-128:2006. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. – К.: Державний науково-дослідний інститут «Укрдіцемент», 2006. – 12 с.

45. Дворкин Л.Й. Використання техногенних продуктів у будівництві / Пушкарьова К.К., Дворкін О.Л., Кочевих М.О., Мохорт М.А., Безсмертний М.П., Рівне : [НУВГП], 2009. - 339 с

46. Joshli R. Fly ash in concrete: production, properties and uses / R. Joshli, R. Lohita. – 1997. – 128 p.

47. Bapat J.D. Mineral Admixtures in Cement and Concrete / J.D. Bapat. – CRC Press, 2012. – 310 p.

48. Саницкий М.А. Влияние кристаллохимических особенностей твердых фаз на процессы их гидратации и свойства цементного камня // II Международное совещание по химии и технологии цемента. – 2000. – Том 2. – С. 61-67.



49. Пащенко А.А. Теория цемента / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, М.А. Саницкий и др. – К.: Будівельник, 1991. – 169 с.
50. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
51. Кройчук Л.А. Многокомпонентные цементы и новые материалы для их изготовления за рубежом / Л.А. Кройчук // Реф. информ. ВНИИЭСМ. – 1990. – № 12.
52. Мчедлов-Петросян О.П. Перспективные добавки и их оптимальное количество в цементе / О.П. Мчедлов-Петросян, Т.П. Воробьева, В.А. Лихачева // Цемент. – 1982. – № 3. – С. 12-14.
53. Здоров А.И. Минеральные добавки и их эффективное использование / А.И. Здоров // Цемент. – 1991. – № 1-2. – С. 24-27.
54. Костюк П.И. Влияние опоки на твердение безгипсового портландцемента / П.И. Костюк // Вестн. Львов. Политехн. ин-та. – 1986. – № 201. – С. 78-79.
55. El-Hasan T. Characterization and possible industrial application of Tripoli outcrops at Al-Karak Province / T. El-Hasan, H. Al-Hamaidch // Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences. – 2012. Vol. 4. – P. 63-66.
56. Odler I. Special Inorganic Cements / I. Odler. – CRC Press. – 2003. – 416 p.
57. Гнатусь Н.А. Вулканические породы в качестве минеральных добавок в цементах и бетонах / Н.А. Гнатусь // Строительство трубопроводов. – 1990. – № 2. – С. 24-26.
58. Гуревич Б.И. Сиштоф – активная минеральная добавка к портландцементному клинкеру / Б.И. Гуревич, Н.М. Дубровская, Э.М. Рябинина // Строит. и техн. материалы из минерального сырья и пром. отходов. – 1980. – С.18-24.
59. Siddique R. Properties of Concrete Made with Volcanic Ash / R. Siddique // Resources Conservation and Recycling. – 2012. – Vol. 66. – P. 40-44.

60. Khandaker M. Anwar Hossain. Properties of Volcanic Pumice Based cement and Loghtweight Concrete / Khandaker M. Anwar Hossain // Cement and Concrete research. – 2004. – Vol. 34, Is. 2. – P. 283-291.

61. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская – К.: Вища школа, 1985. – 440 с.

62. Мясникова Е.А. Производство отдельных видов цемента / Е.А. Мясникова, А.И. Панасенко, В.В. Токарчук, Л.И. Сурнина // Цементная промышленность. ВНИИЭСМ. концерн «Цемент» Экспресс-обзор. –1990. Серия 1. – С. 5-7.

63. Цементы из базальтов / Под общей редакцией А. А. Пашенко. – Киев: Наукова думка, 1983. – 190 с.

64. Композиционные материалы и технологии / Базальтовые технологии [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.naftaros.ru/kompozitsionnye\\_/bazaltovye\\_tehno/](http://www.naftaros.ru/kompozitsionnye_/bazaltovye_tehno/)

65. Мясникова Е.А. Использование базальта в качестве добавки при помоле портландцемента / Е.А. Мясникова, А.И. Панасенко, В.В. Токарчук, Л.И. Сурнина // Цементная промышленность. – 1990. – № 3. – 12 с.

66. Кузнецова Т.В. Получение и свойства многокомпонентных цементов на основе целитизированных и вулканических туфов / Т.В. Кузнецова, Е.Н. Потапова, А.С. Горелин, М.В. Сидорова // Докл. 5 Нац. конф. мех. и технол. композицион. матер. –1988. – С. 537-540.

67. Сай В.И. Эффективность применения цеолитовых пород Закарпатья в производстве цемента / В.И. Сай, Л.Г. Шищенко, О.И. Гавриленко, Л.В. Яцук и др. // ВНИИЦемент. – 1990. – № 99. – С. 145-148.

68. Кузнецова Т.В. Получение и свойства цеолитсодержащих цементов / Т.В. Кузнецова, Е.Н. Потапова, А.С. Горелик, М.В. Сидорова // Цемент. – 1989. – № 7. – С. 22.

69. Киселев А.В. Добавка цеолитсодержащих материалов в цемент / А.В. Киселев, Т.Я. Гальперина, Р.П. Иванова, Л.А. Вертопрахова // Цемент. –

1989. – № 8. – С. 13-14.

70. Uchikawa H. Effect of blending components of hydration and structure formation / H. Uchikawa // *Proceedings 8<sup>th</sup> Int. Cong. Chem. Cem.* – 1986. – Vol. 1. – P. 249-280.

71. Cyr. M. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength / M. Cyr, P. Lawrence, E. Ringot // *Cem. Concr. Res.* – 2006. – Vol. 36. – P. 264-277.

72. Hay R.L. Zeolites in Sedimentary Rocks / R.L. Hay // *Encyclopedia of Earth Science.* – 2003. – P. 1281-1283.

73. Virta R. Natural and Synthetic Zeolites [Online Resource]. – Access mode: <http://minerals.usgs.gov/mineralofthemonth/zeolites.pdf>.

74. Frederick A. Mumpton. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry / Frederick A. Mumpton // *PNAS.* – No. 96 (7). – P. 3463–3470.

75. Monnier J.B. Zeolite-water close cycle solar refrigeration, numerical optimisation and field-testing / J.B. Monnier, M. Dupont // *Am. Sect. Int. Sol. Energy Soc.* – 1983. – Vol/Issue 6. – P. 181—185.

76. Cheetham A.K. Solid State Chemistry. — Clarendon Press, 1992. – 398 p.

77. Рамачандран В.С. Добавки в бетон.: Справочное пособие / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

78. Волженский А.В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов, К.В. Гладких. – М.: Стройиздат, 1969. – 231 с.

79. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б.Вихт. – Киев, 2008. – 480 с.

80. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и

свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

81. Горшков В.С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.

82. Ключников А.Д. Повышение энергетической и общей эффективности использования доменных шлаков в производстве цемента / Ключников А.Д., Кузьмин В.Н., Шапкарин С.Н. // Пром. энерг. – 1984. – № 10. – С.56-58.

83. Старин В.И. Быстротвердеющий шлакопортландцемент / В.И. Старин, Л.М. Сыркин, М.Б. Френкель. – М.: Стройиздат, 1970. – 174 с.

84. Ласкорин Б.Н. Безотходная технология в промышленности / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков. – М.: Стройиздат, 1986. – 160 с.

85. Суровцев В.В. Зола и шлаки как сырье для стройматериалов / В.В. Суровцев. – М.: Госстройиздат, 1933. – 146 с.

86. Бахмутова М.И. Зола пылевидного топлива как гидравлическая добавка / М.И. Бахмутова // Строит. материалы. – 1936. – № 4. – С. 7-9.

87. Богатырев И.И. Применение золы ТЭЦ в качестве заменителей вяжущих / И.И. Богатырев // Строительные материалы. – 1944. – № 10-11. – С. 11-12.

88. Коган Л.С. Увеличение выпуска портландцемента за счет использования каменноугольной золы в качестве гидравлической добавки / Л.С. Коган // Цемент. – 1947. – № 1. – С. 3-5.

89. Стольников В.В. Гидротехнический бетон с добавкой топливной золы-уноса / В.В. Стольников, В.В. Кинд. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 161 с.

90. Казанский В.М. Использование зол ТЭС с повышенным содержанием несгоревшего топлива / В.М. Казанский // Строит. матер. и конструкции. – 1989. – № 3. – С. 14-15.

91. Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий

из них / Ю.М. Бутт. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам. – 1953. – 461 с.

92. Захаров С.А. Высокоактивный метакраолин – современный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56-57.

93. Дворкін Л.Й. Метакраолін в будівельних розчинах і бетонах / Л.Й. Дворкін, Н.В. Лушнікова, Р.Ф. Рунова, В.В. Троян – К.: Видавництво КНУБіА, 2007. – 216 с.

94. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Айлер Р.К. – М.: Госстройиздат, 1959. – 395 с.

95. Calabrone M.A. High Reactivity Metakaolin: A New Generation of Mineral Admixture. / M.A. Calabrone, K.A. Gruber, R.G. Burg // Concrete International. Now.– 1994. – Vol. 16, No. 11. – P. 32-40.

96. Kostuch J.A. High Performance concrete incorporating metakaolin – a review / J.A. Kostuch, G.V. Walters, T.K. Jones // Concrete 2000 Conference, University of Dundee, September 1993.

97. Зеленюк Т.В. Исследования фазовых превращений в мурзинских краолинах при производстве метакраолина / Т.В. Зеленюк, Н.С. Кайда, О.Б. Скородумова, Т.Б. Гонтар, Я.Н. Гончаренко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. - № 3/6 (63). – С. 41-44.

98. Bredy P. Microstructure and porosity of metakaolin blended cement / P. Bredy, M. Chabannet, J. Pera // Material Research Society Symposium Proceedings, Boston. – 1989. – Vol. 137. – P. 431-436.

99. Oriol M. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment / M. Oriol, J. Pera // Cement and Concrete Research. – 1995. – Vol. 25, No. 2. – P. 265-270.

100. Дворкін Л.Й. Метакраолін в будівельних розчинах і бетонах / Л.Й.Дворкін, Н.В.Лушнікова, Р.Ф.Рунова, В.В.Троян. – Київ: Видавництво КНУБіА. 2007. – 216 с.

101. Болдырев А.С. Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А.С. Болдырев, В.И. Добужинский, Я.А. Рекитар. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
102. Дир У.А. Породообразующие минералы. Т. 3 / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Д. Зусман. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
103. Силин А. А. Экологические последствия структурно-вещественных преобразований отвальных пород терриконов [Электронный ресурс] / А. А. Силин, С. Г. Выборов, Ю. А. Проскурня. – Режим доступа <http://www.hydrobeton.ru/?id=5&select=3&tid=3>.
104. Бусыгин Б.С. Мониторинг состояния терриконов Донбасса по данным мультиспектральных космических съемок / Б.С. Бусыгин, Е.Л. Сергеева // Науковий вісник НГУ. – 2011. – № 2 С. – 39-44.
105. Панов Б.С. О техногенной минерализации породных отвалов угольных шахт Донбасса / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня // Межвуз. научн. тематич. сб. «Геология угольных месторождений». – 1999. – С. 241-249.
106. Алехин В.И. Минералого-петрографические и эколого-геохимические особенности пород терриконов Донбасса (на примере Донецко-Макеевского промышленного района) / В.И. Алехин, П.С. Мигуля, Ю.А. Проскурня // Сб. научн. тр. НГА Украины. – Днепропетровск, 1998. – Т. 5, №3. – С. 35-39.
107. Голынская Ф.А. Методика исследования самовозгорания углей в пластах // Межвуз. научн. тематич. сб. «Геология угольных месторождений». – 2001. – С. 268-270.
108. Леонов П.А. Породные отвалы угольных шахт / П.А. Леонов, Б.А. Сурначев. – М.: Недра, 1970. – 112 с.
109. Зборщик М.П. Предотвращение самовозгорания горных пород / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. – К.: Техника, 1990. – 176 с.
110. Панов Б.С. К геоэкологии Донецкого каменноугольного бассейна / Б.С. Панов, О.А. Шевченко, А.М. Дудик, С.Ю. Селяков // Известия ВУЗов,

серия геология и разведка. – 1998. – №5. – С. 138-145.

111. Панов Б.С. Неоминерализация горящих угольных отвалов Донбасса / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня, В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская // Минералогический журнал. – 2000. – №4, т.22. – С. 37- 46.

112. Busygin B. Using the space survey data for fire objects monitoring of the Donetsk coal basin / B. Busygin, I. Garkusha, K. Sergieieva // 12th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production SWEMP 2010. Prague. – P. 25–30.

113. Prakash A. Design and implementation of a dedicated prototype GIS for coal fire investigations in North China / A. Prakash, Z. Vekerdy // International Journal of Coal Geology. – 2004. – 59. – P. 107–119.

114. Kuenzer C. Detecting unknown coal fires: synergy of automated coal fire risk area delineation and improved thermal anomaly extraction / C. Kuenzer, O. Zhang, J. Li, S. Voight, H. Mehl, W. Wagner // International Journal of Remote Sensing. – 2007. – Vol. 28, No. 20. – P. 4561–4585.

115. Возможности переработки горных отвалов / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://coal.dp.ua/index.php?option=com\\_content&view=article&id=4477:2010-11-11-22-13-34&catid=44:gimli&Itemid=57](http://coal.dp.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=4477:2010-11-11-22-13-34&catid=44:gimli&Itemid=57).

116. Семирягин С.В. Оценка перспектив расширения сырьевой базы черной металлургии за счет вовлечения в производство отходов угледобычи / С.В. Семирягин, Е.В. Дорогой, Д.Ю. Кузнецов // Збірник наукових праць ДонДТУ. – 2014. – № 1 (42). – С. 94-101.

117. Волконский Б.В. Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов / Б.В.Волконский, С.Д.Макашев, Н.П.Штейерт. – Л.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 304 с. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1 / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

118. Волженский А.В. Смешанные портландцементы повторного

помола и бетоны на их основе / А.В. Волженский, Л.И. Попов. – М.: Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 107 с.

119. Неймарк И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – К.: Наукова думка, 1973. – 200 с.

120. Oertel T. The Influence of Amorphous, Sub-Micrometer Silica Particles in Cement Pastes and Mortars with Very Low Water-to-Cement Ratio / T. Oertel/ - Wurzburg: Fraunhofer ISC, 2013. – 111 p.

121. Galibert R. Glass Content Influence upon Hydraulic Potential of Blast-Furnace Slag [Online Resource]. – Access mode: [http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa\\_184-2\\_glass\\_content\\_hydraulic\\_potential.pdf](http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_184-2_glass_content_hydraulic_potential.pdf).

122. ДСТУ Б В.2.7-302:2014 Шлак доменний гранульований для цементів, бетонів і будівельних розчинів. Технічні умови та оцінка відповідності (EN 15167-1:2006, NEQ).

123. EN 15167-1:2006 Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout – Part 1: Definition, specification and conformity criteria.

124. IS: 12089-1987 Specification for granulated slag for the manufacture of Portland slag cement.

125. Liu J. Experimental Investigation of Glass Content of Blast Furnace Slag by Dry Granulation / J. Liu, Q. Yu, W. Duan, Q. Qin // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2015. – Vol. 34, Is. 2. – P. 485-491.

126. Malolepszy J. The Influence of the Vitreous Phase of Fly Ash on Sintering Process / J. Malolepszy, W. Wons // Materiały Ceramiczne. – 2011. – Vol. 63, Is.1. – P. 58-63.

127. Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasit. – Elsevier, 2014. – 852 p.



128. Глаголев С.П. Кварцевое стекло. Его свойства, производство и применение / С.П. Глаголев. – М.: Гос. химико-техническое изд-во, 1934. – 214 с.
129. Челани А. Различный механизм действия пуццолановых материалов и шлаков в гидравлических вяжущих / А. Челани, А. Могги, А. Рио // Пятый Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – 480 с.
130. Vaitkecius V. The Effect of Glass Powder on the Microstructure of Ultra High Performance Concrete / V. Vaitkecius, E. Serelis, H. Hilbig // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 68. – P. 102-109.
131. Vijayakumar G. Studies of Glass Powder as Partial Replacement of Cement in Concrete Production / G. Vijayakumar, Ms.H. Vishaliny, D. Govindarajulu // International Journal of Emerging Technology and Advanced Enginireening. – 2013. – Vol. 3, Is. 2. – P. 153-157.
132. Kumar B.N.N. Influence of Glass Powder on the Properties of Concrete / B.N.N. Kumar, M.A. Kumar // Journal of Mechanical and Civil Engineering. – 2016. – Vol. 2, Is. 4. – P. 35-44.
133. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С.Горшков, В.В.Тимашев, В.Г.Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
134. Горшков В.С.. Физическая химия силикатов / В.С.Горшков, В.Г.Савельев, Н.Ф.Фёдоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
135. Sokoltsov V. Influence of silicons of different structures on the hydration of compositional cements / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – № 6/3 (44). – P.4-8
136. Сокольников В.Ю., Токарчук В.В. Вплив кристалічної будови кремнезему на фізико-механічні властивості цементів // Сборник научных трудов XXXII Международной научной конференции «Актуальные

научные исследования в современном мире», м. Переяслав-Хмельницький, 26-27 грудня 2017. – С.186-191.

137. Сокольников В.Ю. Влияние состояния кремнезема на его реакционную способность / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпільер // Матеріали VI міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.64-66.

138. Токарчук В. В. Особливості тверднення композиційних цементів з добавками різного ступеню кристалічності / В.В. Токарчук, Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, Л.А. Нудченко // Міжнародний науковий журнал «Науковий огляд». – 2017. – № 3 (35). – С. 68-79

139. Сокольников В.Ю. Влияние состава минеральных добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 5 (17). – С.19-22.

140. Сокольников В.Ю. Влияние разных силикатовсодержащих добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Матеріали VIII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2014. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – С.45-49.

141. Сокольников В.Ю. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/11 (75). – С.9-14.

142. Сокольников В.Ю. Отходы переработки угольных отвалов – перспективная добавка при помоле цемента / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Цемент и его применение. – 2013. – № 6. – С.70-73.

143. Сокольников В.Ю. Utilization of waste rocks obtained in coal mining / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Journal of building materials research and development. – 2014. – № 2. – С.19-25.

144. Сокольников В.Ю. Використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування у виробництві цементу / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – № 6(26). – С.55-58.

145. Флейшер Г.Ю. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29.

146. Флейшер А.Ю. Возможные пути использования промышленных и бытовых отходов в цементной отрасли / А.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свидерский // Строительные материалы и изделия. – 2015. – № 1(88). – С. 18-20.

147. Пат. 91226 України, МПК<sup>7</sup> C04B 24/06, C04B 24/12. Хімічна добавка для модифікації властивостей цементу та бетону / В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, В.Ю. Сокольников, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u201400810; заявл. 29.01.2014; опубл. 25.06.2014.

148. Сокольников В.Ю. Використання відходів вуглевидобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, С.В. Семірягін, В.В. Токарчук // Матеріали VI міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.56-57.

149. Сокольников В.Ю. Можливість використання відходів збагачення вугледобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня. 2012. – 2012. – С.218.

150. Сокольников В.Ю. Влияние термически обработанных алюмосиликатных материалов на физико-механические свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токачук, М.В. Штемберська // Материали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2013. – Київ: НТУУ «КПІ». – С.64-65.

151. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения углеродных отходов в цементной промышленности / В.Ю. Сокольников, В.В. Токачук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Материали Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – С.112-113.

## Додаток А

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ «Фірма Елавус ЛТД»

І.В.Слабоусов

«23» листопада 2012 р.



## А К Т

23.11.2012р.

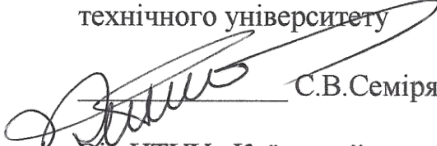
м.Харків

Даний акт складений в тому, що в період з 21 листопада по 23 листопада 2012 року на. ТОВ «Фірма Елавус ЛТД » було проведено випал териконової породи.


У випуску дослідно-промислової партії приймали участь: від Донбаського державного технічного університету доцент Семирягін С.В., від НТУУ «Київський політехнічний інститут» доцент Токарчук В.В., інженер Сокольников В.Ю., від ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» директор Слабоусов І.В.

Всього було випущено 2 тони матеріалу. Випал проводили в обертовій печі при температурі 800 °С.

Від Донбаського державного  
технічного університету


 С.В.Семірягін

Від НТУУ «Київський  
політехнічний інститут»

 В.В.Токарчук

 В.Ю.Сокольников

Від ТОВ «Фірма Елавус ЛТД»

 І.В.Слабоусов

## Додаток Б

“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ ВКФ “Стройбизнес”

А.І. Романенко

«27» листопада 2012 р.



## А К Т

27.11.2012р.


м.Кировск

Даний акт складений в тому, що в період з 26 листопада 2012 р. по 27 листопада 2012 р. на ТОВ ВКФ «Стройбизнес» було проведено тонкодисперсний помел випаленої териконової породи на помельному комплексі КИ-1,6.


У випуску дослідно-промислової партії приймали участь: від Донбаського державного технічного університету доцент Семирягін С.В., від НТУУ «Київський політехнічний інститут» доцент Токарчук В.В., інженер Сокольников В.Ю., аспірант Флейшер Г.Ю. від ТОВ ВКФ “Стройбизнес” директор Романенко А.І.

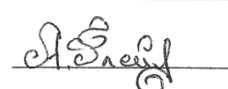
Всього було випущено 2 тони матеріалу. Залишок ситі № 008 помеленого матеріалу склав 3,8 %.

Від Донбаського державного  
технічного університету


 С.В.Семирягін

Від НТУУ «Київський  
політехнічний інститут»

 В.В.Токарчук

 Г.Ю.Флейшер

Від ТОВ ВКФ “Стройбизнес”

 А.І.Романенко

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Головний інженер ПАТ «Балцем»

«26» грудня 2012 року



м.Балаклія

26.12.2012 р.

## ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ

мінеральної добавки наданої НТУУ «КПІ»

*Мета випробувань:* визначення фізико-механічних властивостей композиційних цементів з використанням термоактивованих відходів вуглевидобування.

В випробуваннях приймали участь від НТУУ «КПІ» доцент, к.т.н. В.В.Токарчук, інженер В.Ю.Сокольников

*Нормативний документ:* ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови.

*Дата отримання зразків мінеральної добавки:* 26.11.2012р. Термоактивовані відходи вуглевидобування представлені у вигляді щебеню розміром до 30 мм.

*Дата випробувань:* 26.11.2012 – 27.12.2012 р.

*Склад цементів:*

№ зразка	Склад цементу, мас.%		
	Клінкер	Доменний шлак	Добавка
1	25,0	75,0	0,0
2	25,0	60,0	15,0
3	25,0	55,0	20,0
4	25,0	50,0	25,0

- Гіпс вводився в кількості 5,0 мас.% на клінкерну складову цементу

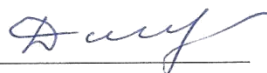
## Продовження дод. В

## Результати фізико-механічних випробувань цементів:

№ зразка	Дисперсність зразків		Строки тужавлення, год-хв		Міцність при стиску, МПа, у віці, діб.	
	Залишок на ситі № 008, мас. %	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /кг	Початок	Закінчення	7	28
1	12,8	239	4-05	5-50	4,9	20,9
2	11,1	282	4-25	5-35	5,2	22,3
3	8,1	310	3-25	5-00	6,7	22,5
4	7,8	316	3-10	4-50	5,4	21,2

Фізико-механічні властивості цементів з добавкою термоактивованих відходів вуглевидобування відповідають ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови.

Начальник лабораторії \_\_\_\_\_



Інженер лабораторії \_\_\_\_\_





ДКПП 08.12.22-50.00

УКНД 73.080,

91.100.10

ЗАТВЕРДЖЕНО



«СВРОЦЕМЕНТ-УКРАЇНА»

В.В. Горголюк

09 2017 р.

Проект

# МЕЛЕНІ ТЕРМООБРОЛЕНІ ВІДВАЛЬНІ ПОРОДИ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ

ПОГОДЖЕНО:

РОЗРОБЛЕНО:

Декан ХТФ НТУУ

Завідувач кафедри ХТКМ

«КПІ ім. І.Сікорського

В.А. Свідерський

І.М. Астрелін

« 11 » 09 2017 р.

« 14 » 09 2017 р.

Доцент

В.В. Токарчук

« 12 » 09 2017 р.

Інженер

В.Ю. Сокольников

« 12 » 09 2017 р.

2017

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Дійсні технічні умови розповсюджуються на мелені термооброблені відвальні породи вуглевидобування (далі – мелені відвальні породи), призначені в подальшому до використання в якості активної мінеральної добавки у складі цементу.

Мелені відвальні породи представляють собою тонкомелений матеріал, який утворюється внаслідок оброки вугільних пластів та ремонту вугільних шахт.

Мелені відвальні породи в якості добавки застосовуються для виготовлення цементів; бетонів, включаючи і монолітний та готові бетонні вироби для несучих конструкцій; будівельних розчинів; сухих будівельних сумішей.

Умовне позначення мелений термооброблених відвальних порід вуглевидобування складається з:

- літерного найменування у скороченому вигляді: МТВПВ – Мелені Термооброблені Відвальні Породи Вуглевидобування;
- показника питомої поверхні матеріалу за Блейном – 350 м<sup>2</sup>/кг;
- позначення технічних умов.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В дійсних технічних умовах є посилання на наступні нормативні документи:

ДСТУ 2887-94	Упаковка и маркировка. Термины и определения
ДСТУ 4500-5:2005	Вантажі небезпечні. Маркування
ДСТУ 7239:2011	Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

ДСТУ 7525:2014	Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості
ДСТУ 7796:2015	Мішки паперові. Технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-100-2000	Добавки активні мінеральні для цементів. Методи випробувань
ДСТУ Б В.2.7-128:2006	Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови
ДСТУ-Н Б А 3.2-1:2007	Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів
ДСТУ EN 136:2003	засоби індивідуального захисту органів дихання. Маски. Вимоги, випробування, маркування
ДСТУ EN 166-2001	Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови
ДСТУ EN 346-2:2006	Взуття захисне виробничої призначеності. Частина 2. Додаткові технічні вимоги
ДСТУ EN 388:2005	Рукавички для захисту від механічних пошкоджень. Загальні вимоги та методи випробувань
ДСТУ EN ISO 13688:2016	Одяг захисний. Загальні вимоги
ГОСТ 12.1.007-76	ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ 5382-91	Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа
ГОСТ 8735-88	Песок для строительных работ. Методы испытаний
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов
ГОСТ 19433-3-2010	Грузы опасные. Маркировка

ДБН 3.3.6.042-99	Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. Терміни та визначення
ДБН В.1.4-2.01-97	Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва
СНиП 21-01	Пожарная безопасность зданий и сооружений

### 3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1 Мелені відвальні породи виготовляються згідно технологічного регламенту, затвердженого в установчому порядку підприємством виробником, випускаються у вигляді тонкомеленого порошку, за своїми споживчими властивостями та технічною ефективністю повинні відповідати дійсним технічним умовам та вимогам ДСТУ Б В.2.7-128:2006.

#### 3.2 Основні показники і характеристики

3.2.1 Мелені відвальні породи – продукт, який отримують шляхом випалу до 800 °С та наступного тонкого подрібнення вихідних відвальних порід вуглевидобування.

Випал та тонке подрібнення здійснюється будь-яким тепловим та помольним агрегатами, які забезпечує необхідні параметри кінцевого продукту.

Тривалість випалу та подрібнення відвальних порід визначається в кожному конкретному випадку, враховуючи характеристики теплового та помольного агрегатів та вихідних відвальних порід, до отримання продукту необхідної якості за встановленими параметрами.

3.2.2 За фізико-хімічними показниками продукт повинен відповідати наступним вимогам та нормам, вказаним у таблиці 1.

Таблиця 1

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	Коричневий порошок
Запах	Відсутній
Питома поверхня за Блейном, м <sup>2</sup> /кг, не менше	350
Вологість, мас. %, не більше	1

### 3.3 Вимоги до вихідних матеріалів

3.3.1 Вихідні компоненти, які застосовуються для виготовлення мелених відвальних порід повинні мати документи підприємства постачальника, які підтверджують відповідність їх якості вимогам нормативної документації.

3.3.2 Вихідні відвальні породи отримують внаслідок оброки вугільних пластів та ремонту вугільних шахт.

Вихідні відвальні породи представляють собою крупнозернистий матеріал з шматками розміром до 30 мм, коричневого кольору, негорючий, невибухонебезпечний, не чутливий до вологи.

3.3.3 Мінералогічний склад вихідних відвальних порід повинен відповідати вимогам, вказаним у таблиці 2.

Таблиця 2

Масова частка, %				
Аргіліти	Алевроліти	Пісковики	Вапняки	Вугілля
60-80	10-30	4-10	0-6	6-20

3.3.4 Хімічний склад вихідних відвальних порід повинен відповідати вимогам, вказаним у таблиці 3.

Таблиця 3

Найменування показника	Норма
Масова частка оксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ), не більше, мас. %	80
Масова частка оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), не менше, мас. %	10
Сума сполук сірки у перерахунку на $\text{SO}_3$ , не більше, мас. %	6
Зольність, мас. %	70-80
Масова частка вологи, мас. %	8-24

3.3.5 Питома ефективна активність природних радіонуклідів у вихідних відвальних породах не повинна перевищувати 370 Бк/кг.

### 3.4 Пакування

3.4.1 Пакування відвальних порід повинно проводитися згідно ДСТУ 2887-94.

3.4.2 Відвальні породи відвантажують у пакуванні або без нього. При постачанні без пакування відвальні породи повинні бути відвантажені в спеціальному транспорті.

Для пакування відвальних порід застосовують:

- паперові п'яти- або шестишарові мішки згідно ДСТУ 7796:2015, зшиті або проклеєні з закритою горловиною з клапаном марок НМ, БМ або БМП. Можуть бути використані паперові мішки закордонного виробництва, показники якості яких не нижчі вимог ДСТУ 7796:2015;
- м'які контейнери з водонепроникним вкладишем або інше пакування, яке надійно зберігає мелені відвальні породи від зволоження або забруднення, за відповідними нормативними документами.

3.4.3 Для дрібного фасування мелених відвальних порід застосовують поліетиленові пакети, а також інше пакування, яке забезпечує збереження мелених відвальних порід згідно відповідних нормативних документів.

3.4.4 Гранична маса брутто мішка з меленими відвальними породами повинна бути вказана на пакуванні.

Масу брутто м'якого контейнеру з меленими відвальними породами визначають безпосередньо після зважування. Маса брутто м'якого контейнеру повинна відповідати вказаній на пакуванні.

### 3.5 Маркування

3.5.1 Маркування мелених відвальних порід проводить згідно ГОСТ 19433-3 та ДСТУ 4500-5 і наноситься на споживчу та транспортну тару.

3.5.2 Маркування мелених відвальних порід в мішках виконують на кожному мішку в будь-якій його частині. При пакуванні мелених відвальних порід у м'які контейнери маркування наносять на етикетку, яка вкладається у спеціальний карман на м'якому контейнері. Допускається наносити маркування фарбою, яка не змивається, на бокову поверхню м'якого контейнера в будь-якій його частині.

При дрібному фасування мелених відвальних порід маркування наносять на етикетку, яку наклеюють на пакет, або вкладають між зовнішнім та внутрішнім шарами пакету, або маркування наносять безпосередньо на пакет. Вкладати етикетку в пакет дозволяється лише в тому випадку, якщо зовнішній шар пакету виготовлено з прозорого матеріалу.

3.5.3 Маркування повинно бути чітким та містити:

- найменування виробника та його товарний знак;
- умовне позначення мелених відвальних порід та (або) їх повне найменування згідно з нормативним документами;
- позначення нормативного документу, згідно якого виготовляють мелені відвальні породи;

- середню масу нетто мелених відвальних порід в пакуванні або масу нетто мелених відвальних порід у транспортному засобі.

3.5.4 При постачанні мелених відвальних порід у дрібному фасуванні кожна упаковка повинна містити коротку інструкцію по їх застосування, яка може бути відтворена на пакуванні або додаватися до нього.

При формуванні транспортних пакетів з мішків з меленими відвальними породами верхній ряд мішків повинен бути укладений так, щоб чітко було видно маркування на мішках. На мішки верхнього ряду додатково наносять транспортне маркування згідно ГОСТ 14192.

При постачанні мелених відвальних порід у дрібному фасуванні, яке поміщено в укрупнену тару, етикетку наклеюють також і на тару. При цьому на етикетці додатково вказують кількість пакувань в тарі.

Кожний транспортний засіб (в тому числі при постачанні мелених відвальних порід без пакування) супроводжують ярликом, в якому вказують всі відомості і додатково, номер партії мелених відвальних порід та дату відвантаження. Ярлик кріплять до транспортного засобу у доступному місці будь-яким чином, який забезпечує його зберігання при транспортуванні.

## **4 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЇ**

4.1 Мелені відвальні породи – пожежо - та вибухобезпечний матеріал, не має на організм людини загально токсичного впливу (IV клас небезпечності). Мелені відвальні породи діють подразнююче на дихальні шляхи та шкірні покрови. При виготовленні мелених відвальних порід необхідні засоби індивідуального захисту.

4.2 Клас безпеки та гранично допустима концентрація пилу вихідних матеріалів у повітрі робочої зони наведені в таблиці 4.



Таблиця 4

Матеріали	Призначення	Клас небезпеки	ГДК пилу, мг/дм <sup>3</sup> , не більше
Мелені термооброблені відвальні породи вуглевидобування	Добавка до цементів	IV	6,0

4.3 За ступенем впливу на організм людини мелені відвальні породи відносяться до IV класу небезпечності (за ГДК пилу мелених відвальних порід у повітрі робочої зони) згідно ДСТУ-Н Б А 3.2-1:2007 та ГОСТ 12.1.007.

Оптимальні параметри мікроклімату на робочих місцях у виробничих приміщеннях повинні відповідати величинам, приведеним у ДБН 3.3.6.042-99.

Еквівалентний рівень шуму на робочих місцях не повинен перевищувати 80 дБА.

4.4 Приміщення, в яких проводяться роботи по підготовці вихідних матеріалів, виготованню, фасуванню, пакуванню мелених відвальних порід, повинні бути забезпечені питною водою згідно ДСТУ 7525:2014 та оснащені з урахуванням вимог СНіП 21-01.

4.5 При виробництві мелених відвальних порід необхідно:

- проводити інструктаж персоналу на роботах, пов'язаних з прийманням, розвантаженням, застосуванням мелених відвальних порід;
- дотримуватися температурного інтервалу та технологічних параметрів процесів, передбачених технологічної документацією;
- дотримуватися встановлених правил особистої гігієни;
- не приймати їжу та не курити на робочих місцях;

- використовувати засоби індивідуального захисту згідно ДСТУ 7239:2011: окуляри згідно ДСТУ EN 166-2001, маски згідно ДСТУ EN 136:2003, рукавиці та засоби дерматологічного захисту згідно ДСТУ EN 388:2005, взуття згідно ДСТУ EN 346-2:2006, халати та костюми згідно ДСТУ EN ISO 13688:2016.

4.6 До роботи допускаються особи не молодші 18 років, які пройшли медичний огляд, професійну підготовку, вхідний інструктаж по техніці безпеки праці та виробничої санітарії. Періодичність проведення інструктажів на робочих місцях та перевірка знань робочих по охороні праці та безпечному веденню процесів не рідше 1 разу на 6 місяців.

При зміні технології виробництва мелених відвальних порід, змін умов праці, а також у випадку порушення вимог безпеки всі робітники повинні проходити позаплановий інструктаж по техніці безпеки з відміткою в журналі реєстрації перевірки знань робітників.

4.7 Робочі повинні бути забезпечені санітарно-побутовими приміщеннями.

4.8 З метою охорони атмосферного повітря від забруднення викидами шкідливих речовин повинен бути організований постійний контроль дотримання ГДК.

4.9 При виробництві мелених відвальних порід не утворюється відходів ні в твердому, ні в рідкому вигляді.

## **5 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ**

5.1 Фізико-механічні випробування мелених відвальних порід проводять за методами у відповідності до дійсних технічних умов.

5.2 Відбір проб мелених відвальних порід та їх підготовку до випробувань виконують згідно ДСТУ Б В.2.7-128:2006.

5.3 Критерій Стьюдента при випробуванні на стиск у віці 1 доби зразків-балочок з добавкою з піском, кінець тужавлення тіста від початку

замішування, водостійкість виготовленого зразка при витримуванні у воді впродовж не менш 3 діб, розширення зразків-циліндрів через 15 діб визначають згідно ДСТУ Б В.2.7-100-2000.

5.4 Хімічний аналіз добавок виконують згідно ГОСТ 5382.

5.5 Визначення масової частки органічних домішок у матеріалі проводять згідно ГОСТ 8735.

5.6 Вологість добавок визначають як масову частку води в складі добавки за ДСТУ Б В.2.7-128:2006.

5.7 Максимальний розмір кусків дробленої породи визначають за ДСТУ Б В.2.7-128:2006.

5.8 Ефективну сумарну питому активність природних радіонуклідів у добавках визначають згідно ДБН В.1.4-2.01.

## **6 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ**

6.1 Приймання мелених відвальних порід здійснює служба технічного контролю виробника або інша лабораторія, згідно укладеному з нею договору. Постачання мелених відвальних порід, які не пройшли приймання, не допускається.

6.2 Приймання мелених відвальних порід проводять партіями. Партією вважається продукція, оформлена одним документом. Об'єм партії встановлюють за домовленістю виробник зі споживачем.

Партія мелених відвальних порід може бути прийнята та поставлена споживачу, якщо результати приймально-здавальних та періодичних випробувань за всіма показниками відповідають вимогам дійсних технічних умов, якщо інше в частині рекомендованих показників не передбачене договором на поставку мелених відвальних порід.

6.3 Результати випробувань фіксують у журналі. Журнал приймально-здавальних випробувань повинен бути пронумерований, прошнурований та опечатаний печаткою виробника. При виконанні випробувань у іншій

лабораторії, згідно укладеного з нею договору, результати випробувань оформлюються протоколом та підшиваються в папку. Журнал та папка з протоколами є офіційними документами виробника, які засвідчують якість продукції.

6.4 При невідповідності вимогам технічних умов більш ніж одного з контрольних показників партію не приймають. Проводять повторний контроль на подвоєній кількості проб. При відхиленні від вимог дійсних технічних умов результатів повторного аналізу, партію не приймають.

6.5 Кожна партія мелених відвальних порід або її частина, яка постачається на одну адресу, повинна супроводжуватися документом про якість, в якому вказують:

- найменування виробника, його товарний знак та адресу;
- найменування та (або) умовне позначення мелених відвальних порід;
- номер партії та дату відвантаження;
- значення питомої ефективної активності природних радіонуклідів в мелених відвальних породах за результатами періодичних випробувань;
- позначення нормативного документу.

## **7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ**

7.1 Мелені відвальні породи транспортуються всіма видами транспорту з дотриманням Правил перевезення вантажів, встановлених для транспорту даного виду.

Мелені відвальні породи без пакування транспортуються в спеціалізованих автоцементовозах.

Мелені відвальні породи в пакуванні транспортуються в автомобілях транспортними пакетами, в контейнерах МКР або поштучно (мішками).

При транспортуванні мелених відвальних порід без пакування або у мішках він повинен бути захищений від впливу вологи та забруднень.

7.2 Мелені відвальні породи повинні зберігатися окремо по типах: без пакування, в силосах або інших закритих ємностях, в пакуванні.

Допускається зберігання мелених відвальних порід в м'яких контейнерах та пакетах, виготовлених із застосуванням водонепроникних матеріалів, під навісом або на відкритих майданчиках за умови цілісності водонепроникного пакування.

## **8 НАСТАНОВИ ДО ЗАСТОСУВАННЯ**

8.1 Мелені відвальні породи використовуються для отримання різноманітних видів цементу. При отриманні клінкерних цементів мелені відвальні породи використовуються як активна мінеральна добавка.

8.2 Мелені відвальні породи застосовують для виготовлення розчинів та бетонів у гідротехнічному, сільськогосподарському, дорожньому будівництві, у будівництві промислових, громадських та житлових споруд, для виготовлення сухих будівельних сумішей.

8.3 При застосуванні мелених відвальних порід виготовляються вироби та конструкції з важкого бетону широкою номенклатури.

8.4 Бетони з використанням мелених відвальних порід тверднуть у воді та на повітрі, в нормальних умовах, при тепловідводній обробці.

## **9 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА**

9.1 Виробник гарантує відповідність мелених відвальних порід вимогам дійсних технічних вимог при дотриманні споживачем умов зберігання та транспортування.

9.2 Гарантований термін зберігання матеріалу не менше 60 діб.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Сокольников В.Ю. Отходы переработки угольных отвалов – перспективная добавка при помоле цемента / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Цемент и его применение. – 2013. – № 6. – С.70-73. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази РИНЦ, закордонне фахове видання).
2. Sokoltsov V. Utilization of waste rocks obtained in coal mining / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Journal of building materials research and development. – 2014. – № 2. – С.19-25. (Закордонне фахове видання).
3. Флейшер Г.Ю. Влияние азотсодержащих сполук на процесс помола та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, фахове видання).
4. Сокольников В.Ю. Особенности твердения композиционных цементов с силикатными добавками различного происхождения / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/11 (75). – С.9-14. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO, Scopus, фахове видання).
5. Флейшер А.Ю. Возможные пути использования промышленных и бытовых отходов в цементной отрасли / А.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Строительные материалы и изделия. – 2015. – № 1(88). – С. 18-20. (Фахове видання)
6. Сокольников В.Ю. Використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування у виробництві цементу / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Технологічний аудит та резерви

виробництва. – 2015. – № 6(26). – С.55-58. (Видання входить до міжнародних наукометричних Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO, фахове видання).

7. Sokoltsov V. Influence of silicons of different structures on the hydration of compositional cements / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – № 6/3 (44). – P.4-8. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO, фахове видання).

8. Сокольников В.Ю. Влияние состава минеральных добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токачук, В.А. Свидерский // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 5 (17). – С.19-22. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO).

9. Токачук В. В. Особенности твердения композиционных цементов с добавками различного ступеню кристалличности / В.В. Токачук, Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, Л.А. Нудченко // Міжнародний науковий журнал «Науковий огляд». – 2017. – № 3 (35). – С. 68-79. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз РИНЦ, CORE, WORLDCAT, BASE).

10. Сокольников В.Ю. Використання відходів вуглевидобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, С.В. Семірягін, В.В. Токачук // Матеріали V1 міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.56-57.

11. Сокольников В.Ю. Влияние stanu кремнезему на його реакційну здатність / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали VI міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.64-66.

12. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения угледобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер //

Матеріали IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня. 2012. – 2012. – С.218.

13. Сокольников В.Ю. Влияние термообработанных алюмосиликатных материалов на физико-механические свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, М.В. Штемберська // Матеріали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2013. – Київ: НТУУ «КПІ». – С.64-65.

14. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения углеродных отходов в цементной промышленности / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – С.112-113.

15. Сокольников В.Ю. Влияние разных силикатовсодержащих добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Матеріали VIII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2014. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – С.45-49.

16. Сокольников В.Ю., Токарчук В.В. Влияние кристаллической структуры кремнезема на физико-механические свойства цементов // Сборник научных трудов XXXII Международной научной конференции «Актуальные научные исследования в современном мире», м. Переяслав-Хмельницький, 26-27 грудня 2017. – С.186-191.

17. Патент на корисну модель UA № 91226 України, МПК C04B 24/06, C04B 24/12. Хімічна добавка для модифікації властивостей цементу та бетону / Винахідники: В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, В.Ю. Сокольников, Г.Ю. Флейшер; заявник і патентовласник: НТУУ «КПІ». – № u201400810; заявл. 29.01.2014. – опубл. 25.06.2014. – Бюл. № 12. – 5 с.